Über

Additionen mit den höheren Oxyden des Stickstoffs an ungesättigte Ketone und 1–3Diketone.

Inaugural - Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Hohen philosophischen Fakultät
(Sektion II)

der

Kgl. Bayer. Ludwig - Maximilians - Universität zu München

vorgelegt von

Siegfried Bloch
aus Offenbach a. M.

MÜNCHEN
Druck von Val. Höfling, Lämmerstrafse Nr. 1
1905.

Über

Additionen mit den höheren Oxyden des Stickstoffs an ungesättigte Ketone und 1-3Diketone.

Inaugural - Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Hohen philosophischen Fakultät
(Sektion II)

der

Kgl. Bayer. Ludwig - Maximilians - Universität zu München

vorgelegt von

Siegfried Bloch

aus Offenbach a. M.

MÜNCHEN
Druck von Val. Höfling, Lämmerstrafse Nr. 1
1905.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41552301_0021

Meinen lieben Eltern.

Vorliegende Arbeit wurde im chemischen Laboratorium der Akademie der Wissenschaften zu München ausgeführt.

Es sei mir an dieser Stelle gestattet, Herrn Geheimrat Prof. Dr. Adolf Ritter v. Baeyer für das mir entgegengebrachte Interesse, sowie Herrn Privatdozent Dr. Heinrich Wieland, auf dessen Veranlassung und unter dessen liebenswürdiger Leitung vorliegende Arbeit entstand, herzlichst zu danken.

Inhaltsübersicht.

Seite

A. Theoretischer Teil

Geschichtlicher Überblick 9

I. Ungesättigte Ketone

a) Pseudonitrosite 13

b) Dinitrüre 19

II. 1—3-Diketone

a) Bisnitrosokörper 24

b) Triketone 30

III. Dibenzoylmethandiazoanhydrid 40

B. Experimenteller Teil

I. Ungesättigte Ketone

a) Die Derivate des Anisalacetophenons 50

b) Die Derivate des Anisalacetons 56

II. 1—3-Diketone

a) Dibenzoylmethan 63

b) p-Nitrodibenzoylmethan 68

c) p-Methoxydibenzoylmethan 72

d) Benzoylaceton 75

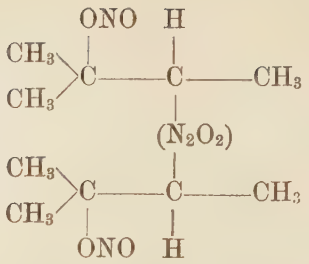
III. Dibenzoylmethandiazoanhydrid 77

Theoretischer Teil.

Den Additionen der Halogene und des Cyans an die Kohlenstoff-Doppelbindung reihen sich die der höheren Oxyde des Stickstoffs an, aber nicht in direkt analoger Weise, da hier die Möglichkeit der Anlagerung eine mannigfaltige ist, und vor allem abhängig vom Charakter der Verbindung selbst, während die erstgenannten Radicale sich nur in einer bestimmten Gesetzmäfsigkeit addieren können. Verhältnismäfsig früh finden sich in der Literatur Angaben, aber es waren doch nur vereinzelte Chemiker, welche diesem Gebiete ihr Interesse zuwandten. Cahours,[1]) welcher sich zuerst mit den Additionsreaktionen nitroser Gase befafste, erhielt das sog. Phellandrennitrit, dessen weitere Untersuchungen aber erst durch die Arbeiten Pescis und speziell Wallachs[2]) ausführlich ergänzt wurden. Es folgten die Abhandlungen von Guthrie[3]) über das Additionsprodukt des Amylens, aber auch hier brachten erst die Untersuchungen Wallachs, der diesen Körper der Klasse der Nitrosate einreihte, Einblick in die Konstitutionsverhältnisse, d. h. einer Gattung von Verbindungen, in welcher die doppelte Bindung durch den Komplex NO und ONO_2 abgesättigt ist. J. Schmidt[4]) wies später nach, dafs dieses Amylennitrosat aus einem Doppelmolekül besteht, denn es gelang ihm im Laufe seiner Untersuchungen, durch einfache Spaltung die entsprechende monomolekulare Verbindung zu erhalten. Die analoge Reaktion führte er beim Amylennitrosit aus

1) Ann. 41, 71.
2) Ann. 336, 9.
3) Ann. 116, 247; 119, 83.
4) Ber. 35, 2323; 35, 3721.

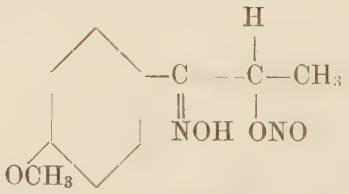
Amylennitrosit:



und auf Grund seiner Untersuchungen stellte er fest, dafs diese Verbindung auch als Zwischenstufe bei der Bildung des Amylennitrosates anzusehen ist. Die ersten Typen solcher bimolekularer Reaktionsprodukte der höheren Stickstoffoxyde entdeckte A. v. Baeyer in der Terpenreihe, Arbeiten, auf die ich an anderer Stelle ausführlich zu sprechen komme. Damit wurde zum ersten Male gezeigt, dafs die NO-Gruppe eine starke Neigung besitzt, zur dimolekularen Form des Bisnitrosokomplexes zusammenzugehen.

Tönnies[1]) untersuchte durch seine Arbeiten über das Anethol das Verhalten nitroser Gase in der Reihe der gemischt aromatischen Verbindungen. Er legte dem erhaltenen Additionsprodukt die Konstitution eines echten Nitrosits

bei.

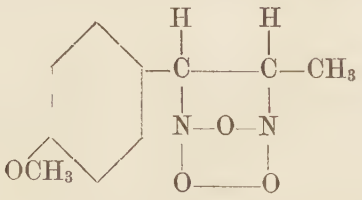


Angeli,[2]) der später dasselbe Gebiet bearbeitete und die Additionen auf das Safrol, Isosafrol, Eugenol und andere ungesättigte Äther ausdehnte, konnte die Unrichtigkeit der Tönnies'schen Formel beweisen, er konnte nämlich zeigen, dafs die Verbindung, welche aus der primär gebildeten durch Wasserabspaltung entsteht und die auch Toennies isolierte, der Klasse der Glyoximperoxyde

angehört. Durch Reduktion fand Sprengung statt, es entstand ein Glyoxim und dieses konnte durch den umgekehrten Prozefs wieder

1) Ber. 11, 1511; 20, 2982.
2) Gazz. chim. 23, 124; 25, 188.

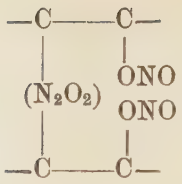
in das Peroxyd zurückverwandelt werden. Durch diese Reaktionen gewann Angeli die Überzeugung, dafs beide Stickstoffradikale ohne Vermittlung von Sauerstoff an je einem Kohlenstoffatom gebunden sind, und er stellte daraufhin für die Verbindung die Formel



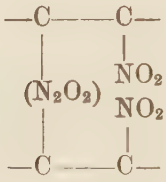
auf, durch welche speziell die Wasserabspaltung eine ungezwungene Erklärung fand. Auch auf die Nitrosite der aliphatischen und hydroaromatischen Reihe dehnte er diese Formulierung aus, doch diese weitere Übertragung wurde hinfällig, als J. Schmidt in den schon zitierten Arbeiten die Konstitution der Nitrosite der Fettreihe exakt beweisen konnte. Angeli zog dann später aus Gründen, die hier nicht erörtert werden können, auch für das Anethol seine aufgestellte Formel zurück, ohne aber einer neuen Anschauung Ausdruck zu verleihen. Durch die Untersuchungen Schmidts und Angelis war auf jeden Fall festgestellt, dafs bei den Nitrositen der aliphatischen und gemischt aromatischen Reihe in der Bindung der beiden Stickstoffatome ein prinzipieller Unterschied besteht. — An diese Arbeiten reihen sich noch die von Sommer[1]) über das Styrol, von Dehnstedt und Ahrens[2]) über das Inden und Cumaron und von J. Schmidt[3]) über das Stilben an.

Die noch nicht sicher definierte Konstitution der Nitrosite vom Charakter der von Toennis und Angeli untersuchten Verbindungen wurde nun in den letzten Jahren von H. Wieland[4]) in mehreren Untersuchungen festgestellt; es zeigte sich, dafs die Additionsprodukte von N_2O_3 an gewisse ungesättigte Benzolkörper ebenfalls bimolekular sind, dafs sie sich aber von den aliphatischen Nitrositen von der Natur des Amylennitrosits durch die Bindung der NO_2-Gruppe scharf unterscheiden. Während nämlich die Nitrosite der aliphatischen Reihe in der Tat echte Nitrosite

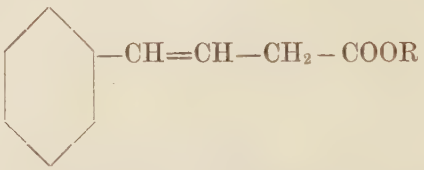
1) Ber. 28, 1328; 29, 356.
2) Ber. 28, 1331.
3) Ber. 34, 624.
4) Ann. 328, 154; 329, 225; Ber. 36, 2558; 3020.



sind, enthalten die der gemischten aromatischen Reihe die NO_2-Gruppe als solche, d. h. mit einer Stickstoff-Kohlenstoff-Bindung



Wieland schlug vor, die Verbindungen der letzten Klasse zum Zeichen des prinzipiellen Unterschiedes Pseudonitrosite zu benennen Weiterhin stellte er bestimmte Gesetzmäfsigkeiten für die Addition der Radikale NO und NO_2 auf, indem er nachwies, dafs der Bildung bimolekularer Produkte bei stark negativem Charakter der benachbarten Komplexe eine Grenze gesetzt ist. So vermag der Phenylisocrotonester



mit Leichtigkeit ein Pseudonitrosit zu bilden, das Benzalaceton gab in einigen Fällen unter nicht kontrollierbaren Bedingungen noch geringe Mengen einer bimolekularen Verbindung, während der Zimtaldehyd und das Benzalacetophenon nicht mehr imstande sind, Pseudonitrosite entstehen zu lassen, sondern die Radicale NO und NO_2 in verschiedenartiger Weise unter Bildung von monomolekularen Verbindungen anlagern.

Wie auf der einen Seite der aliphatische Substituent R bei dem untersuchten Styrolderivat $C_6H_5—C=C—R$ das Additionsvermögen beeinflufst, so mufste sich auch im Charakter des Benzolkerns eine korrespondierende Wirkung wahrnehmen lassen. Beziehungen verwandter Art hat Wieland im Verlaufe der zitierten Arbeiten fest-

gestellt. Es ergab sich, dafs von den untersuchten Pseudonitrositen nur diejenigen in Glyoximperoxyde überzugehen vermögen, die durch Methoxyl substituiert sind. Dieser Vorgang stellt sich als der Erfolg einer H_2O Abspaltung aus primär gebildetetem Nitroxim

dar, und zwar wird zu dieser Abspaltung nur das Molekül befähigt sein, in dem die beiden Hydroxyle die Synstellung zu einander einnehmen. Die Neigung hierzu wächst nach den Hantzsch'schen Vorstellungen über die Stereoisomerie des dreiwertigen Stickstoffs mit der Positivität der Nachbarradikale und stellt sich im Falle der hier behandelten Nitroxime so dar, dafs der methoxylierte Komplex eine abstofsende Wirkung ausübt und durch die Bildung der Synform eine Wasserabspaltung ermöglicht. Diesem positivierenden Einflufs des methoxylierten Benzolkerns auch in seiner Wirkung auf das Additionsvermögen der Kohlenstoffdoppelbindung gegenüber den höheren Stickstoffoxyden festzustellen, bildet das Thema des ersten Abschnittes der vorliegenden Arbeit. Die Resultate, die durch Befunde des zweiten Teiles noch vervollständigt werden, zeigen, dafs die Methoxylgruppe in p-Stellung das Wesen der Doppelbindung erheblich alteriert, dafs sie die negativierende Wirkung von Acylresten derart zu schwächen vermag, dafs Anisalaceton und -acetophenon im Gegensatz zu ihren Benzolanalogen mit Leichtigkeit N_2O_3 unter Bildung von Pseudonitrositen addieren.

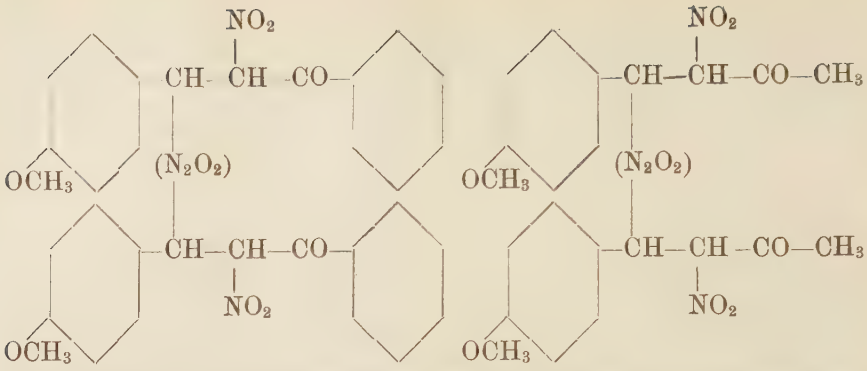
Diese bedeutende Wirkung der p-Methoxygruppe, die sich in so charakteristischer Weise auf eine dem Benzolkern benachbarte Äthylendoppelbindung erstreckt, schliefst sich in ihrer Art den starken, ebenfalls dem positivierenden Charakter der Methoxylgruppe entspringenden Einflüssen von Anisylresten an, wie sie v. Baeyer und Villiger[1]) in verschiedenen Fällen aufgedeckt und schliefslich in dem merkwürdigen Potenzengesetz in quantitativer Form zum Ausdruck gebracht haben.

Pseudonitrosite.

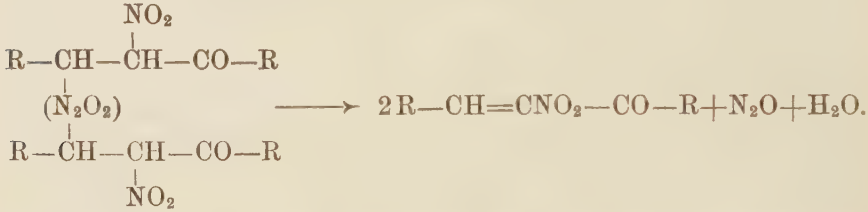
Die hier untersuchten Pseudonitrosite des Anisalacetophenons und Anisalacetons

---

1) Ber. 35, 3021.

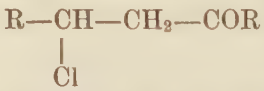


reihen sich in ihren Eigenschaften und im Verhalten im allgemeinen den bereits bekannten Verbindungen an, ergänzen dieselben aber noch in einer Weise, die zur Charakteristik dieser Körperklasse von Interesse ist. Bemerkenswert ist die Labilität der (N_2O_2)-Gruppe und das Bestreben unter Abspaltung von untersalpetriger Säure in die Form eines ungesättigten Ketons überzugehen:



Die Bildung dieser Nitroketone aus den Pseudonitrositen war bisher nur durch alkoholisches Kali möglich, minder heftige Spaltungsmittel, wie z. B. Alkohol, leiteten die Reaktion stets nach einer anderen Richtung unter einfacher Trennung des Bisnitrosokomplexes. Teilweise ging auch bei den Anisalverbindungen die Spaltung beim Kochen mit Alkohol so vor sich, wenigstens primär, anderenteils verlief sie aber wie angegeben infolge der geringen Haftenergie der (N_2O_2)-Gruppe.

Suchen wir eine Erklärung für diese Labilität, so finden wir sie wohl am besten bei der Gegenüberstellung mit β-halogenierten Carbonylverbindungen. Es ist eine bekannte Tatsache, dafs Körper dieser Art



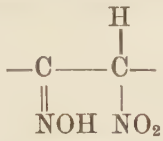
mit Leichtigkeit unter Abspaltung von Halogenwasserstoff in den Typus einer ungesättigten Verbindung übergehen, solche ohne benachbarte Carbonylgruppe aber erst bei Anwendung energischer Mittel, und dieses analoge Verhalten zeigen auch die Pseudonitrosite. Die bis

jetzt untersuchten Verbindungen besitzen ausnahmslos keine Carbonylgruppe, sie gleichen also in ihrem Verhalten den zuletzt erwähnten Halogenderivaten in bezug auf Stabilität des Bisnitrosokomplexes, die Bisnitrosogruppen des Anisalaceton- und Anisalacetophenonpseudonitrosits hingegen befinden sich in β-Stellung zum Carbonyl und neigen daher schon bei ganz gelinde wirkenden Mitteln zur Abspaltung der halogenartigen N_2O_2-Gruppe.

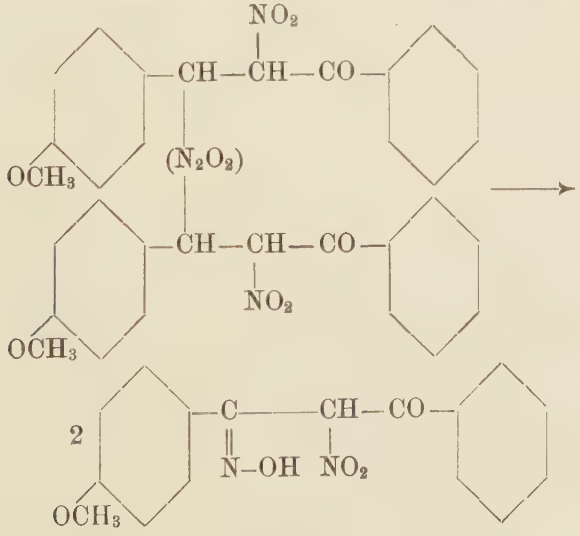
Später komme ich ausführlich auf das analoge Verhalten der nitrosen Gase mit den Halogenen zu sprechen, es soll hier nur erwähnt werden, dafs auch diese Reaktion einen kleinen Beitrag für die Verwandtschaft von Halogen und nitrosen Gasen liefert. Mit alkoholischer Salzsäure und selbstverständlich auch mit alkoholischem Kali geht die Reaktion in gleicher Weise vor sich.

Spaltung der Pseudonitrosite.

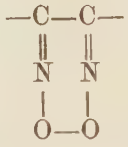
Die Spaltung der bisher untersuchten Pseudonitrosite verläuft glatt in 2 Mol. Nitroxim



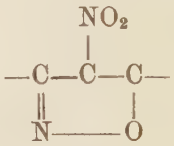
das sich durch beträchtliche Beständigkeit auszeichnet. Waren nun die Voraussetzungen über die Hantz'sche Oximtheorie richtig, so durfte sich die Spaltung der hier behandelten Verbindungen nicht so einfach gestalten; die Anisylgruppe mufste eine abstofsende Wirkung auf die OH-Gruppe ausüben und die Synform mithin die begünstigte werden:



Mit der Begünstigung der Synform mufsten nun die Bedingungen zur Anhydrisierung gegeben sein und zwar trat zu der Möglichkeit der Peroxydbildung

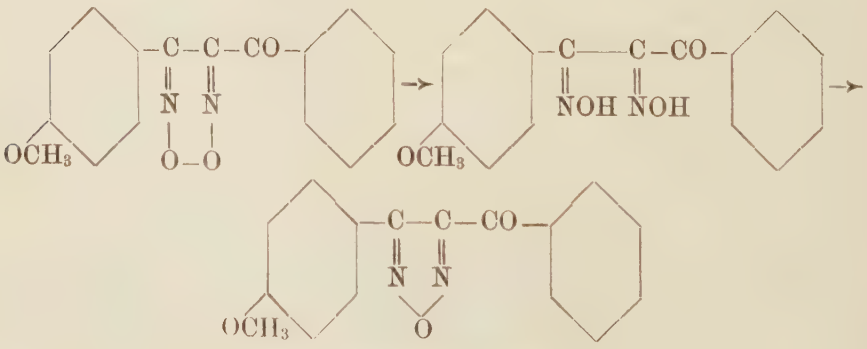


noch die der Wasserabspaltung mit der enolisierten Ketongruppe unter Bildung eines β-Nitroisoxazols



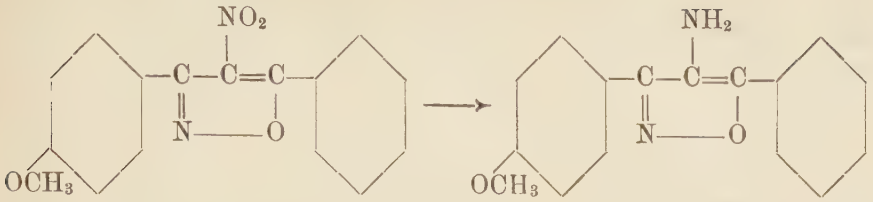
In der Tat führte die Spaltung der hier untersuchten Pseudonidrosite durch siedenden Alkohol direkt zu Anhydroprodukten; die primär entstehenden (Syn-) Nitroxime sind, eine vollkommene Bestätigung der Hantz'schen Theorie, unbeständig, während z. B. das Nitroxim des Benzalacetons stundenlang mit Alkohol ohne Veränderung gekocht werden kann.

Theoretisch liefs sich keine Entscheidung treffen, in welcher Weise die Wasserabspaltung eintreten würde, es mufste lediglich auf eine unerklärliche Konkurrenzwirkung der Carbonyl- und Nitrogruppe ankommen. Erst durch Reduktion konnte man den Verlauf der Reaktion aufklären, sie mufste im Falle des Glyoxims ein Dioxim oder Furazan liefern:



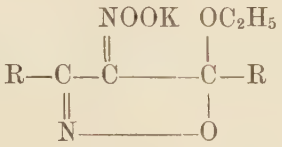
Anisylphenylfurazan

im Falle des β-Nitroisoxazols ein β-Amidoisoxazol:

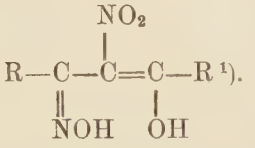


Die Untersuchung entschied im Falle des Anisalacetophenons für die letztgenannte Verbindung.

Diese β-Nitroisoxazole sind recht beständig und lassen sich ohne besondere Schwierigkeiten in die Amidoverbindungen überführen. Die von mir isolierte Base zeigt nur schwach salzbildenden Charakter, das Chlorhydrat z. B. dissociiert bereits beim Versuche, es in Wasser zu lösen. Merkwürdig ist das Verhalten der Isoxazole gegen Alkali; mit alkoholischem Kali findet entweder Aufrichtung der Nitrogruppe und Anlagerung von KOC_2H_5 statt:



oder Ringspaltung:

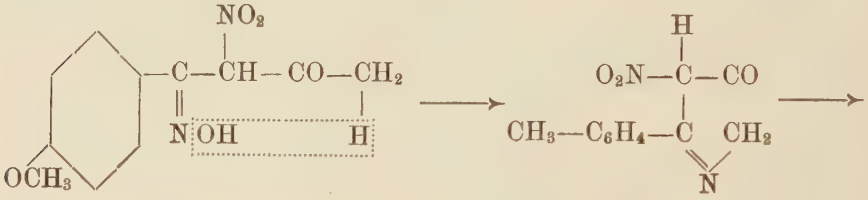


Ich vermute, dafs auch bei dem Anisylphenyl-β-nitroisoxazol mit diesem Reagens eine ähnliche Ringspaltung vor sich geht; es findet nämlich augenblicklich Lösung statt, beim Verdünnen mit Wasser scheidet sich aber wieder nach kurzer Zeit das Ausgangsmaterial unverändert ab. Diese Reaktion ist nur so zu verstehen, dafs das entstandene Salz sich infolge der basischen Wirkung der OCH_3-Gruppe gegen Wasser unbeständig zeigt und nach der Hydrolyse wieder zum Ringschlufs neigt.

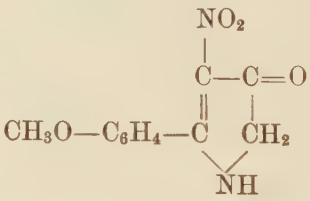
Ganz anders und bis jetzt ohne jede Analogie verhält sich das Anisalacetonpseudonitrosit beim Kochen mit Alkohol. Man erhält

1) Vgl. H. Wieland, Ann. 328, 197.

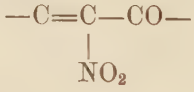
einen schön kristallisierten, intensiv gelben Körper, dessen Farbe sowohl in der Isoxazol- wie in der Peroxydkonstitution keine Erklärung findet. Vergleichen wir die Formeln des Anisalacetophenon- und Anisalacetonnitroxims, deren Bildung wir ja intermediär anzunehmen haben, so sehen wir, dafs bei sonst gleicher Konfiguration in der zweiten Verbindung noch die Methylgruppe bei der Wasserabspaltung beteiligt sein kann. Auf Grund der Eigenschaften glaube ich tatsächlich annehmen zu dürfen, dafs sich der Ringschlufs unter Mitwirkung dieser Gruppe vollzog und ein Pyrrolderivat gebildet wurde:



4 Nitro- 5 Anisylpyrrolon



Vor allem erklärt dieser Aufbau des Moleküls die Tatsache der intensiven Farbe der Verbindung, und aufserdem lassen sich infolge der Gruppierung

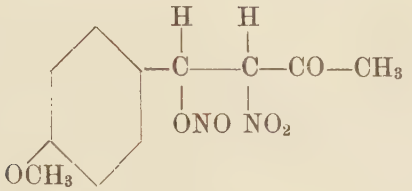


alle Reaktionen ohne weiteres damit in Einklang bringen. Die Anwesenheit einer Nitrogruppe wurde durch Reduktion bestätigt, die erhaltene Base löst sich in wässerigen Mineralsäuren, während das Chlorhydrat des oben genannten Amidoisoxazols hydrolytisch gespalten wird. Schon dieses Verhalten beweist zur Genüge, dafs wir es hier mit zwei verschiedenen Typen zu tun haben, denn der Ersatz einer Methylgruppe durch Phenyl allein vermag den starken Basicitätsunterschied nicht zu erklären. Kaliumpermanganat wird von dem Anhydrokörper augenblicklich entfärbt, eine Reaktion der doppelten Bindung, während die Nitroisoxazole nur langsam hiermit reagieren, also den aromatischen Ringen näher stehen. Die leichte Löslichkeit in Alkali ergibt sich aus der Anordnung $-CO-CH_2 \longrightarrow C(OH)=CH-$

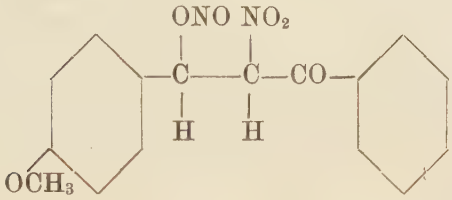
von selbst. Nachdem also alle Reaktionen die Annahme eines Pyrrolabkömmlings stützen, während die anderen Möglichkeiten der Wasserabspaltung [1]) sich bei dem Charakter der Verbindung ausschliefsen, wird man die gegebene Konstitution eines Pyrrolderivates als ziemlich sicher annehmen dürfen.

Dinitrüre.

Aufser den Pseudonitrositen erhält man — und zwar in weit besserer Ausbeute — bei der Reaktion des Anisalacetons- und acetophenons mit nitrosen Gasen die entsprechenden Dinitrüre



und

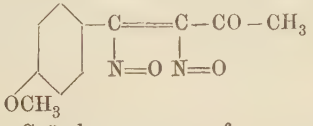


durch glatte Anlagerung von 2 NO_2-Gruppen.

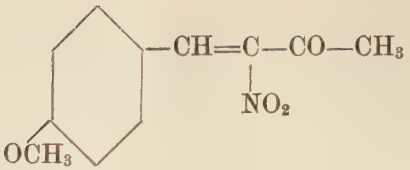
Bis jetzt war es unmöglich, Verbindungen dieser Art, welche Gabriel entdeckte, in eine feste und haltbare Form zu bringen, es sind Syrupe von grofser Zersetzlichkeit, die sich in der Anisalreihe derart steigert, dafs sie sich nicht einmal analysieren liefsen. Das Bestreben zur Abspaltung der salpetrigen Säure ist so stark ausgeprägt, dafs sie bereits selbständig vor sich geht und in langsamer Reaktion zum Anisalnitroaceton führt, in weit kürzerer Zeit beim Durchschütteln der ätherischen Lösung mit Wasser. Stellen wir diese Verbindung

---

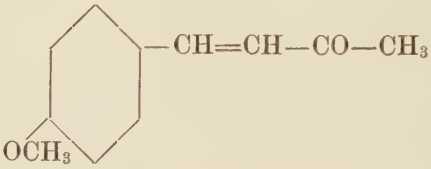
1) Auch die noch mögliche Annahme einer Dinitrosoverbindung



ist aus selbstverständlichen Gründen zu verwerfen.

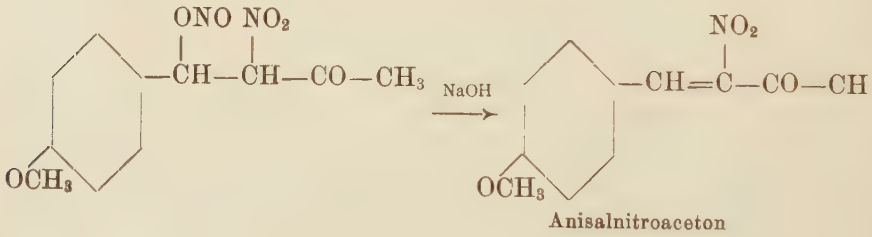


dem Ausgangskörper

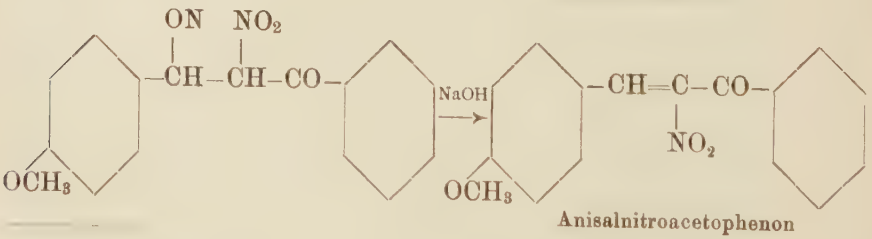


gegenüber, so kommt das Resultat dieses Prozesses einer direkten Nitrierung gleich und liefert einen experimentellen Beitrag zur Ansicht Wielands,[1]) dafs jede Substitution und speziell hier der Ersatz eines Wasserstoffatoms durch die Nitrogruppe einer primären Addition und sekundären Abspaltung gleichzusetzen ist. Der hier beobachtete Fall ist als Beleg bemerkenswert, weil er die Bildung eines Nitro-Substitutionsproduktes aus der additionellen Verbindung in rascher Reaktion ohne Mitwirkung fremder Reagentien repräsentiert.

Glatter verläuft diese Reaktion beim Behandeln mit verdünnter Natronlauge nach der Methode Wielands,[2]) wodurch ich beide Nitroketone erhielt:



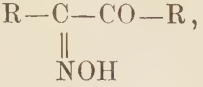
Anisalnitroaceton



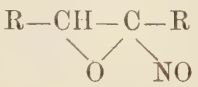
Anisalnitroacetophenon

1) Ann. 328, 219.
2) Ann. 328, 236.

Tönnies gab den Körpern dieser Klasse, deren ersten Vertreter er durch Spaltung des Anethol- (Pseudo-) nitrosits erhielt, die Konstitution von Ketoximen

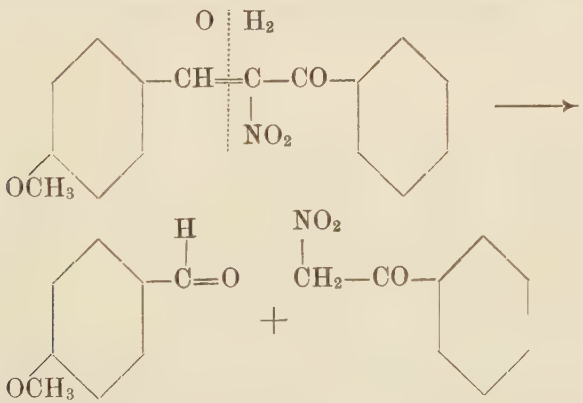


Wallach, der ursprünglich folgende Zusammensetzung



für wahrscheinlich hielt, schlofs sich später der hier angegebenen Angeli'schen Formel an, nachdem sie von Wieland durch den Erfolg der Spaltung an Dinitrüren bestätigt und sichergestellt war.

Während das Anisalnitroaceton ein gut kristallisierter Körper ist, erwies es sich als unmöglich, das entsprechende Acetophenonderivat in fester Form zu isolieren; es liegt daher die Wahrscheinlichkeit nahe, dafs ein Gemenge von Stereoisomeren die Kristallisation dieser Verbindung verhindert. Abgesehen von der Analyse dient als Konstitutionsbeweis für das gebildete Anisal-α-nitroacetophenon die Spaltung in α-Nitroacetophenon und Anisaldehyd, welche in ätherischer Lösung durch alkoholisches Ammoniak augenblicklich erfolgt:

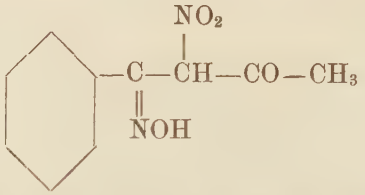


Das isolierte α-Nitroacetophenon ist identisch mit dem von Lucas[1]) entdeckten, das Thiele und Häckel[2]) auf anderem Wege erhielten und das vor zwei Jahren von Wieland[3]) aus dem Benzal-

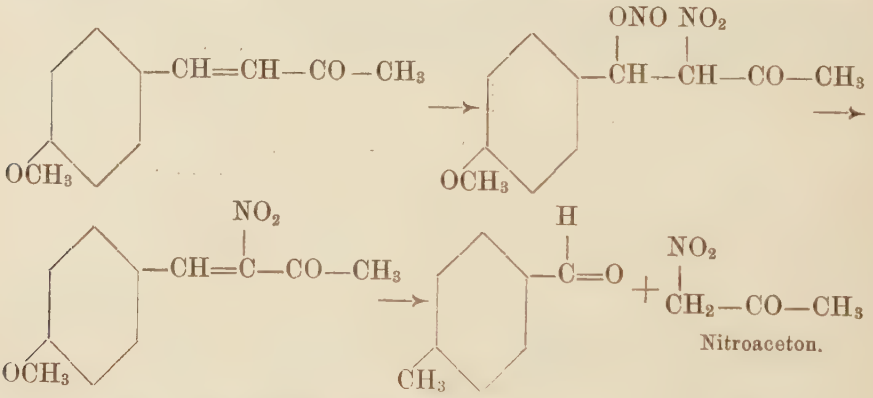
1) Ber. 32, 601.
2) Ann. 325, 11.
3) loc. cit.

acetophenondinitrür durch die hier angegebene einfache Reaktion gewonnen wurde. Auf Grund dieser glatten Spaltung arbeitete Wieland[1]) eine neue Synthese von α-Nitroketonen aus, nach der man die in Frage kommende Methylengruppe mit Benzaldehyd kondensiert und in der beschriebenen Weise N_2O_4 anlagert; die weitere Spaltung mit Ammoniak greift stets an der Doppelbindung an.

Diese Synthese wurde auf einen neuen Fall ausgedehnt, auf die Darstellung des Nitroacetons, die aus den Additionsprodukten des Benzalacetons — diese Verbindung geht der Hauptmenge nach in Nitroxim

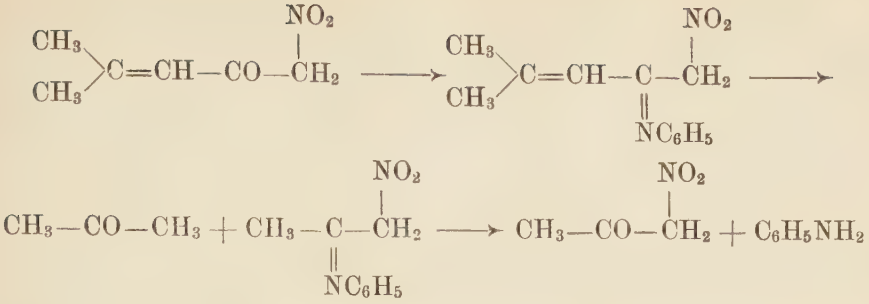


über — nicht möglich war. Da ja aus dem Anisalaceton das entsprechende Dinitrür in trefflicher Ausbeute erhalten wurde, konnten sich der weiteren Spaltung keine prinzipiellen Schwierigkeiten entgegenstellen, und ich erhielt daher das Nitroaceton in annehmbarer Ausbeute:



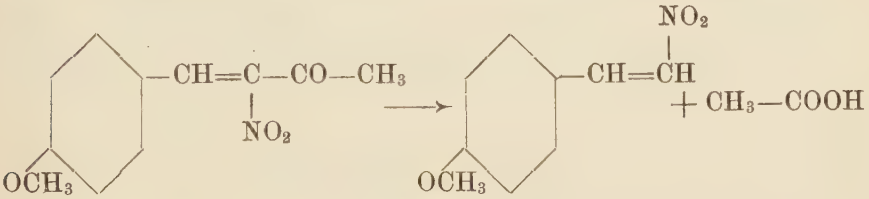
Lucas[2]) gewann das Nitroaceton aus Jodaceton und Silbernitrit, aber eine wirkliche Darstellungsmethode fand erst C. Harries,[3]) der den Körper gleichzeitig eingehender untersuchte. Sein Verfahren führt vom Mesityloxyd nach mehreren Phasen zum Nitromesityloxyd, dessen Anilderivat durch Spaltung und Verseifung die Verbindung liefert:

1) loc. cit.
2) loc. cit.
3) Ann. 319, 231.



Ich konnte an dem von mir gewonnenen Produkt die Angaben von Harries bestätigen, sowohl Aussehen, wie Schmelzpunkt und Reaktionen stimmten überein. Ich glaube, dafs speziell bei der Darstellung kleinerer Mengen von Nitroaceton die hier beschriebene Methode bei ihrer Bequemlichkeit zweckmäfsig sein dürfte.

Während die Spaltung bei Anwendung von alkoholischem Ammoniak wie angegeben verläuft, setzt beim Behandeln der ätherischen Lösung des Nitroketons mit Alkali die Reaktion an einer anderen Stelle ein unter Bildung von Anisylnitroaethylen[1]) und Essigsäure:



Die stärkere Base vermag also den Säurerest abzusprengen, während das Ammoniak an der Doppelbindung angreift, ein Unterschied in dem Verhalten von Alkali und Ammoniak in bezug auf Spaltung, der bis jetzt noch nicht beobachtet wurde.

Es ist merkwürdig, dafs bei den eben behandelten ungesättigten Nitroketonen der ungesättigte Charakter in keiner Reaktion zum Ausdruck gebracht wird. Die allgemeine Regel erfordert, dafs zum Addieren negativer Komponenten z. B. Cl—Cl positiver und umgekehrt zum Addieren positiver Atome und Radikale (z. B. C_2H_5OH) negativer Charakter der Verbindung erforderlich ist. So konnte Wieland ohne Schwierigkeiten C_2H_5OH an das Benzal-α-nitroacetophenon anlagern, mir aber war das Gleiche beim Anisal-α-nitroaceton und

1) Bouveault und Wahl, Compt. rend. 135, 41.

-acetophenon unmöglich, trotzdem die p-Methoxygruppe den Verbindungen noch kein ausgesprochen positives Gepräge gab, denn auch Halogen verhielt sich ganz passiv. Wir haben es also mit zwei Verbindungen zu tun, denen kein im additionellen Sinne ungesättigter Charakter eigen ist, und die daher in der ungesättigten Form selbst ihre gröfste Beständigkeit finden. Unterstützt wird diese Annahme durch das Verhalten des Anisalacetondinitrürs gegen Alkohol, wobei schon in der Kälte das ungesättigte Nitroketon entsteht und speziell durch die Selbstzersetzung der genannten Verbindung. Zu bemerken ist noch, dafs das untrügliche Reagens auf ungesättigte Kohlenstoffketten, das Permanganat, auch an dieser scheinbar passiven Doppelbindung nicht versagt. — Zum Schlusse dieses Abschnittes sei noch kurz eine Zusammenstellung der Entstehungsweisen des Anisalnitroacetons gegeben; den bekannten Methoden zur Gewinnung der interessanten Klasse der ungesättigten Nitroketone schliefsen sich die unter 1, 2 und 4 angegebenen als neue an.

Das Anisalnitroaceton bildet sich:

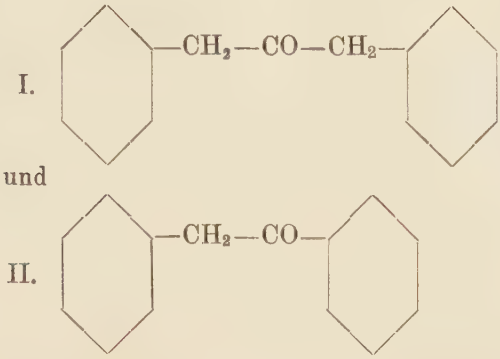
1. aus Anisalacetonpseudonitrosit + Alkohol
2. „ „ + alkohol. Salzsäure
3. „ „ + alkohol. Kali
4. „ Anisalacetondinitür durch Selbstzersetzung — Wasser
5. „ „ — verd. Natronlauge.

Über 1—3-Diketone.

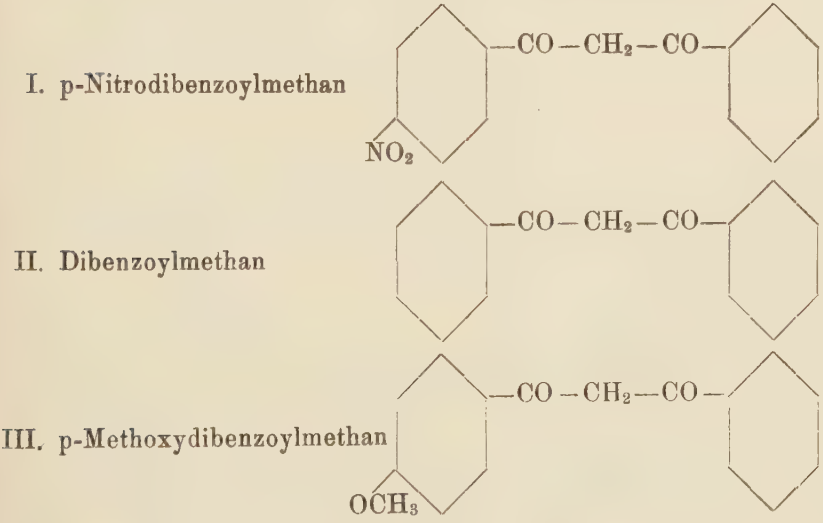
Im Anschlufs an die Arbeiten über die Additionen an ungesättigte Ketone war es nun von Interesse, das Verhalten von gesättigten Ketoverbindungen mit benachbarter Methylengruppe — $CO—CH_2$ — nitrosen Gasen gegenüber kennen zu lernen, zumal die so mannigfach bearbeitete Tautomeriefrage auch bei dieser Reaktion von Interesse zu sein schien; denn es war zweifelhaft, ob die Methylengruppe in gesättigtem Zustande in Reaktion träte oder in der Enolform mit doppelter Bindung die Radikale des oxydierten Stickstoffs anlagern würde.

Bekannt war bisher die Tatsache, dafs naszierende salpetrige Säure auf Verbindungen mit dieser Anordnung unter Bildung von Isonitrosoverbindungen — C=NOH—CO — reagiert und zwar gewöhnlich in so glatter Reaktion, dafs diese Körper stets auf diesem Wege dargestellt werden.

Ganz anders ist das Verhalten nitrosen Gasen gegenüber. Die im Laufe der Untersuchungen zuerst herangezogenen Monoketone, das Dibenzylketon [1]) und das Desoxybenzoin [2]),



von denen das letztere allerdings auch mit salpetriger Säure nur unter Anwendung gewisser Kautelen reagiert, wurden in indifferenten Lösungsmitteln von nitrosen Gasen auch nach längerer Zeit nicht verändert. Daraufhin ging ich zu den 1—3 Diketonen — CO—CH₂—CO — über, und nachdem festgestellt war, dafs hier Einwirkung stattfindet, habe ich mehrere Verbindungen der Dibenzoylmethanreihe

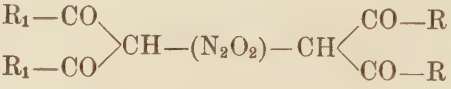


1) H. Wieland, Ber. 37, 1145.
2) N. Mayer und Oelkers, Ber. 21, 1303.

aufserdem das Benzoylaceton

und den Acetessigester $CH_3—CO—CH_2—COOC_2H_5$

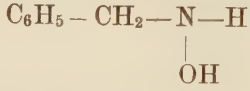
genauer untersucht und bei ihnen abgesehen von der letztgenannten Verbindung zwei typische Reaktionsprodukte in durchaus glatter Umsetzung erhalten, nämlich die entsprechenden Bisnitrosoverbindungen



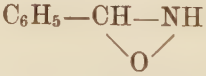
und die Triketone $R—CO—CO—CO—R$.

Die Bisnitrosoverbindungen.

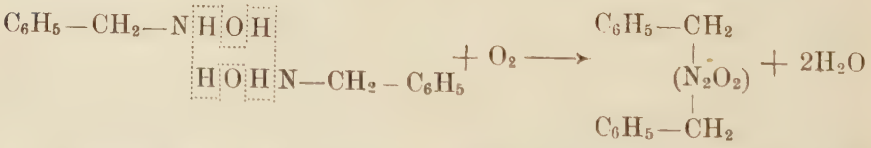
Die Klasse dieser Verbindungen entdeckten Behrend und König[1]). Die genannten Forscher gingen vom β-Benzylhydroxylamin



aus, um beim Behandeln mit Kaliumbichromat durch Oxydation eine Verbindung der Art



zu erhalten; die Reaktion verlief in der Tat unter Aboxydation der zwei Wasserstoffatome, aber unter gleichzeitiger dimolekularer Aneinanderlagerung:

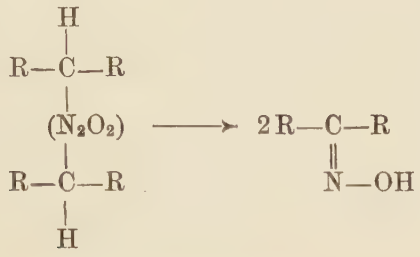


Einige Jahre später ist A. v. Baeyer[2]) die direkte Bildung von Bisnitrosokörpern mittels nascierender salpetriger Säure bei verschiedenen Ketonen der hydroaromatischen Reihe, beim Menthon, Caron

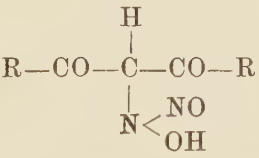
1) Ann. 263, 212, 347.

2) Ber. 28, 641, 1586, Ber. 29, 1078; vgl. auch W. Dieckmann, Ber. 33, 581.

etc. gelungen, und von ihm ihre Untersuchung eingehend durchgeführt worden. Die hier erhaltenen Verbindungen gleichen in den meisten Reaktionen den bereits beschriebenen. Beim Schmelzen zersetzen sie sich äufserst heftig, die Neigung durch Spaltung in das monomolekulare Oxim überzugehen, ist so stark ausgebildet, dafs sie schon beim Erhitzen mit Alkohol vor sich geht. In Alkalien erfolgt die Spaltung der zwei Stickoxydradikale momentan und es bildet sich dabei das entsprechende Salz der Isonitrosoverbindung:



Die gleiche Spaltung bewirken Ammoniak und Anilin, während Phenylhydrazin in rotgefärbte Körper, wahrscheinlich Hydrazoxime ($C_6H_5NHN=$) C.C (:NOH).CO— zerlegt, die wegen des geringen Interesses nicht weiter untersucht wurden. Wie bereits gesagt, griff jede Spaltung an dem Stickstoffkomplex an; trotz aller Bemühungen war es unmöglich, die (N_2O_2) Gruppe an einen Rest zu binden und ein disubstituiertes Hydroxylamin von der Konstitution



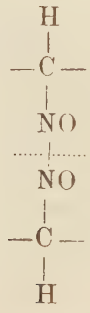
zu erhalten, für welche v. Baeyer den Namen Bisnitrosylsäure eingeführt hat. v. Baeyer erhielt solche Säuren in glatter Spaltung beim Behandeln seiner Verbindungen mit Salzsäure oder Schwefelsäure, z. B.:

$$\underset{\text{Bisnitrosylcaron}}{C_{10}H_{15}O.N_2O_2.C_{10}H_{15}O} \longrightarrow \underset{\text{Caronbisnitrosylsäure.}}{C_{10}H_{15}.ON_2O_2H}$$

Bei meinen Verbindungen blieb diese Reaktion erfolglos, selbst nach monatelangem Stehen konnte keine Einwirkung beobachtet

werden. Darauf versuchte ich nach der Methode von Behrens[1]) durch Einleiten von Salzsäure in die Chloroformsuspension eine Bisnitrosylsäure zu erhalten; auch dieses Verfahren versagte, desgleichen der Gebrauch von ätherischer Salzsäure.

Ich glaube, dafs die hier beschriebenen Verbindungen in bezug auf die Stabilitätsverhältnisse des Bisnitrosokomplexes vielleicht eher denen Pilotys[2]) nahe kommen, welcher in der angegebenen Abhandlung zwischen den bimolekularen Nitrosoverbindungen und den Bisnitrosylverbindungen v. Baeyers zwar keinen prinzipiellen Unterschied macht, aber den Nachweis erbringt, dafs der Festigkeitsgrad der Bisnitrosylgruppe von den Körpern der ersten Klasse bis zu denen der letzten zunimmt. Dafs ich nun nicht wie Piloty eine monomolekulare echte Nitrosoverbindung erhielt, ist leicht verständlich; der Grund hiefür liegt einzig und allein in dem Charakter des in Betracht kommenden C-Atoms, es ist sekundär, während zur Bildung einer echten Nitrosoverbindung ein tertiäres erforderlich ist. Intermediär

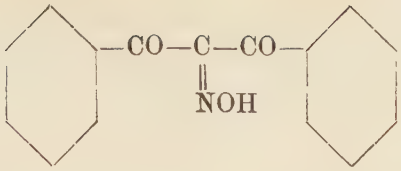


mufs man wohl eine echte Nitrosoverbindung annehmen, aber bei dem starken Bestreben einer Umlagerung in die Oximform ist nicht einmal kurze Zeit eine denkbar auftretende Blaufärbung als Charakteristikum zu bemerken; im Augenblick der Bildung wandert das H-Atom vom Kohlenstoff weg nach der Nitrosogruppe unter Bildung eines Oxims.

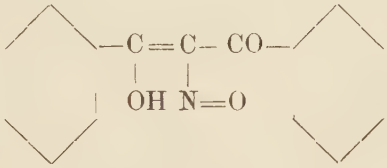
Reduktionsversuche, wie sie v. Baeyer angestellt hat, wurden mit Rücksicht auf andere Untersuchungen nicht unternommen.

Von den isomeren Spaltungsprodukten der hier besprochenen Reihe, den Isonitrosoverbindungen hat v. Pechmann und de Neufville[3]) das einfachste, das Isonitrosodibenzoylmethan

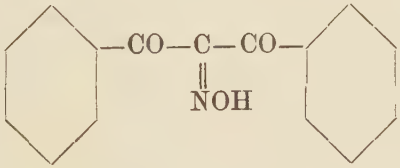
1) Ann. 323, 265.
2) Ber. 35, 3090.
3) Ber. 23, 3380.



aus Dibenzoylmethan und Amylnitrit erhalten, aber nicht weiter untersucht. Gleich den im Kern substituierten Analogen zeigt auch diese Verbindung eine auffallende Unbeständigkeit gegen Alkalien; schon nach kurzer Zeit in der Kälte, beim Erwärmen fast momentan, tritt glatte Spaltung in 2 Moleküle Benzoësäure und 1 Molekül Blausäure ein. Eine überraschende Beobachtung wurde beim Eintragen des Isonitrosodibenzolymethans in wässerige Natronlauge gemacht; es bildet sich im ersten Augenblick ein tief dunkelrotes Öl, das nach wenigen Minuten zu einem gelben in Natronlauge schwer löslichen Natriumsalz erstarrt. Es erscheint wohl möglich, dafs primär das Derivat einer echten Nitrosoverbindung



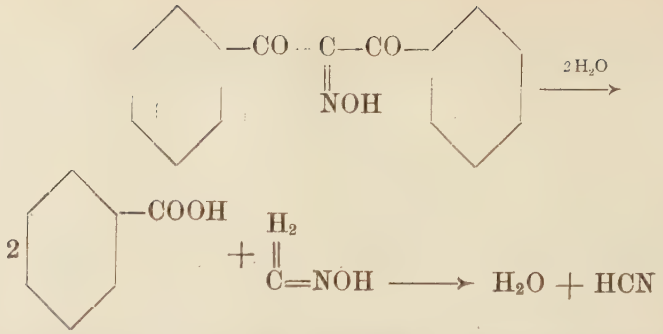
entsteht, die natürlich bei dieser Konfiguration sehr unbeständig, fast augenblicklich in das Na-Salz des stabileren Oxims



übergeht. Erst jetzt setzt die eigentliche Spaltung ein, durch hydrolytischen Zerfall entsteht einerseits Benzoësäure, andererseits Formoxim, das, nach den Untersuchungen Hantzsch's[1]) unbeständig, spontan in Blausäure und Wasser zerfällt:

---

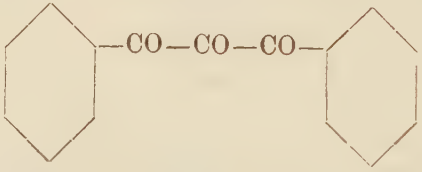
1) Ann. 222, 63.



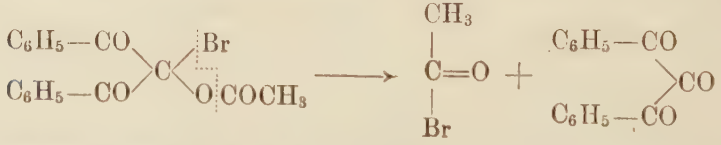
Der augenblickliche Zerfall spricht gegen die Annahme einer primären Spaltung asymmetrischer Art in Isonitrosoacetophenon und Benzoësäure, weil nach den Untersuchungen von Claisen und Manasse[1]) das Isonitrosoacetophenon nur langsam weiter in Benzoësäure und Blausäure zerlegt wird.

Die Triketone.

Wie schon anfangs erwähnt, gewinnt man als zweites typisches Reaktionsprodukt aus den 1—3-Diketonen die entsprechenden Triketone. Den ersten und einfachsten Vertreter dieser Körperklasse, das Diphenyltriketon



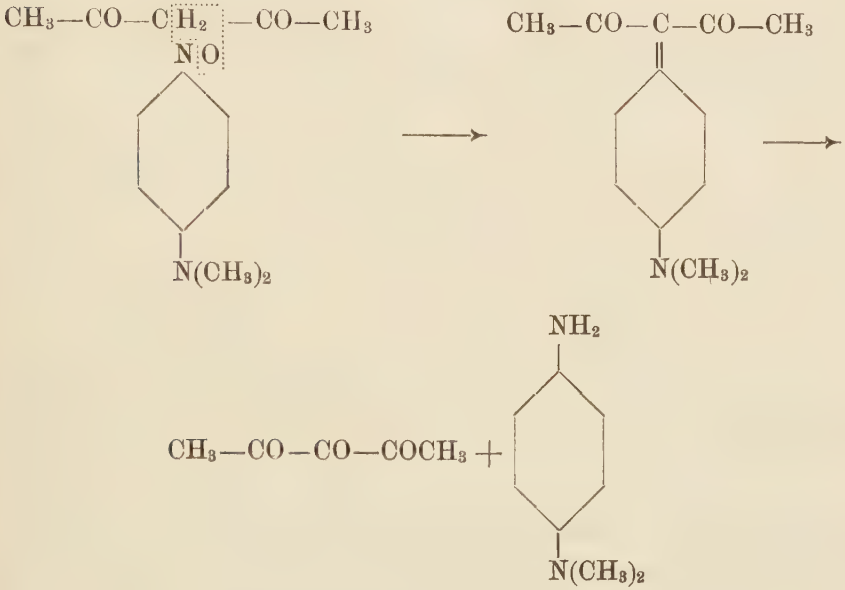
erhielten bereits vor Jahren von Pechmann und Neufville[2]), allerdings auf eine recht umständliche und unbequeme Art aus Dibenzoylmethan durch Destillation des Bromacetats neben Acetylbromid:



F. Sachs[3]), der über dasselbe Gebiet arbeitete, konnte durch seine elegante Nitrosodimethylanilinreaktion die Reihe der aliphatischen

1) Ber. 20, 2194.
2) loc. cit. u. Ber. 22, 852.
3) Ber. 34, 3047; 35, 3307.

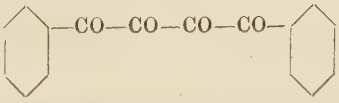
und gemischt aromatischen Triketone zugänglich machen. Er kondensiert 1—3-Diketone mit der genannten Nitrosoverbindung und spaltet das entstandene Azomethin wieder durch Kochen mit Mineralsäuren:



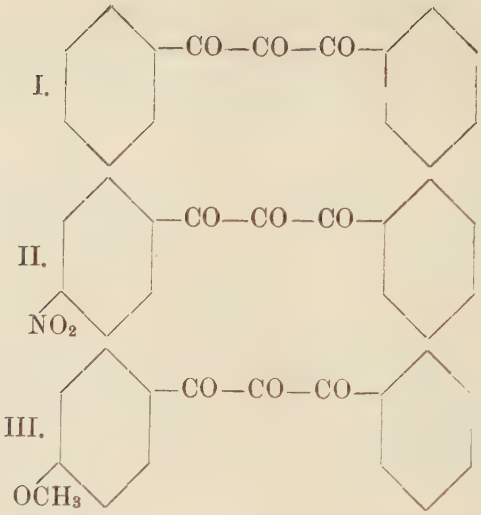
Merkwürdig bei dieser Reaktion ist, daſs die Wasseraufnahme im umgekehrten Sinne der Abspaltung erfolgt.[1]) Sachs erhielt nach seiner Methode das Dimethyl- und das Methylphenyltriketon, von denen das letztere im Vergleiche zu dem äuſserst unbeständigen, rein aliphatischen Triketon durch den Eintritt der Phenylgruppe etwas haltbarer geworden ist. Lag der Grund hierin, so muſsten die von mir beschriebenen Triketone mit zwei aromatischen Nachbargruppen:

---

1) Schon früher gelang es Abenius und Söderbaum in dem Diphenyltetraketon



sogar eine Reihe von vier benachbarten Carbonylgruppen herzustellen. Ber. 24, 3034; 25, 3474; 27, 660.



vollständig beständige Körper sein, eine Folgerung, die das Resultat bestätigte.

Die hier beschriebene Methode weist bedeutende Vorteile auf die Darstellung ist eine äufserst einfache, und aufserdem erhält man bei vorsichtigem Arbeiten eine fast theoretische Ausbeute. Die isolierten Körper zeigen wohl ausgeprägte Kristallstruktur und werden in feuchtem Lösungsmittel unter Hydratbildung R—CO—$C(OH)_2$—CO—R allmählich farblos, während die wasserfreien Triketone selbst eine intensiv gelbe Farbe besitzen. Die Neigung zur Wasseraufnahme ist so grofs, dafs, obwohl stets unter völligem Ausschlufs von Feuchtigkeit gearbeitet wurde, die Verbindungen immer in Gestalt ihrer Hydrate gewonnen wurden, eine Tatsache, die ihre Erklärung darin findet, dafs das eine Molekül Oxydationswasser quantitativ gebunden wurde. Diese Wahrnehmung ist nur eine Bestätigung der Angaben von Sachs, dem es unmöglich war, das Dimethyltriketon in wasserfreiem Zustande zu erhalten. Auch die enorme Reduktionsfähigkeit, die den aliphatischen Triketonen zukommt, konnte ich bei den hier untersuchten Verbindungen beobachten, Kupferacetat und -sulfat wurden sogar schon in der Kälte reduziert. In Alkalien lösen sich die Verbindungen leicht, aber nicht unter Bildung eines normalen Salzes, sondern unter augenblicklicher Zersetzung, die bei dem p-nitrosubstituierten Körper von intensiver Rotfärbung begleitet ist; es konnte p-Nitrobenzoësäure nachgewiesen werden, das andere Spaltungsprodukt trat nur in Form einer amorphen Säure auf und wurde daher nicht weiter untersucht. An-

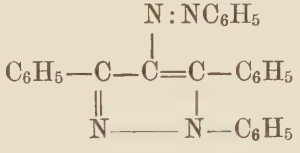
fangs hielt ich es für wahrscheinlich, dafs sich NaOH direkt an die mittlere Ketogruppe unter Aufrichtung des Sauerstoffs und Bildung eines sauren Salzes

$$—CO—C<\begin{matrix}ONa\\OH\end{matrix}>CO—$$

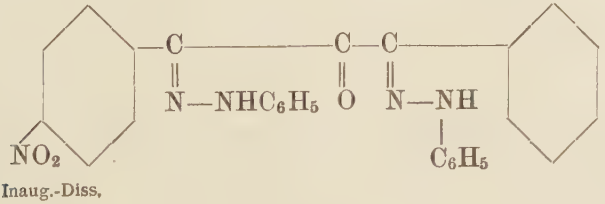
anlagern würde, doch, obwohl ich bei äufserst tiefer Temperatur arbeitete, war es nie möglich, beim Ansäuern wieder unverändertes Triketon zu isolieren. Schon längeres Kochen mit Wasser allein genügt, um eine Zersetzung herbeizuführen. Dafs der mittleren hydratisierten Carbonylgruppe keine sauren Funktionen zukommen, konnte ich auch durch das Verhalten der ätherischen Lösung des Diphenyltriketonhydrats gegen alkohol. Ammoniak beweisen, es fiel nämlich kein Salz der unzersetzten Verbindung, sondern die anfangs klare Lösung schied unter intensiver Rotfärbung nach einiger Zeit benzoësaures Ammon ab.

Die Ketogruppen verhalten sich wie die jeder sonstigen Verbindung mit normaler Carbonylgruppe, mit o-Phenylendiamin findet Kondensation statt, Anilin, Phenylhydrazin und Semicarbazid reagieren wie üblich, Untersuchungen, die von Pechmann und Sachs genau durchgeführt wurden.

Von Derivaten der Triketone habe ich nur vom Nitrokörper ein Diphenylhydrazon von karminroter Farbe dargestellt, bei dem wider Erwarten keine Pyrazolbildung eintrat. Die nicht erfolgte Ringbildung kann nur dem Einflufs der Nitrogruppe auf die Reaktion mit Phenylhydrazin zugeschrieben werden, da v. Pechmann bei dem einfachen Diphenyltriketon in analoger Reaktion das Benzolazotriphenylpyrazol

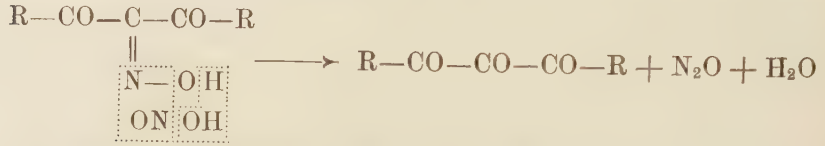


erhielt, es ist darum für mein Dihydrazon die 1—3-Stellung der Hydrazongruppen anzunehmen:



Bildungsweise der Triketone.

Es ist sehr wahrscheinlich, dafs bei Oxydationen mit höheren Stickoxyden niemals eine direkte Sauerstoffabgabe stattfindet, sondern stets intermediäre stickstoffhaltige Verbindungen anzunehmen sind, daher liegt die Vermutung nahe, dafs auch die Bildung der Triketone nicht als eine einfache Oxydationsreaktion zu betrachten ist. Jedenfalls führt sie über die Oxime, welche durch die weitere Einwirkung der nitrosen Gase unter Entbindung von Stickoxydul gespalten werden:



Die stete Entwicklung eines Gases (N_2O), welches an der Luft nicht die braune Farbe des Stickdioxyds annahm, wurde tatsächlich trotz stärkster Kühlung beobachtet. Der Beweis für diese Erklärung der Triketonbildung konnte ohne besondere Schwierigkeiten erbracht werden, ich konnte nämlich das Oxim in ätherischer Lösung in ganz glatter Reaktion in das Triketon überführen. Im Effekt gleicht also dieser Prozefs einer direkten Oxydation der Methylen zur Ketogruppe und ähnelt daher äufserlich der Reaktion von Fileti und Ponzio[1]), die aus Verbindungen vom Typus R—CO—CH_2—R durch Kochen mit Salpetersäure o-Diketone R—CO—CO—R erhalten. Dieser Prozefs wurde auf die 1—3-Diketone übertragen, aber nur mit dem Erfolg einer vollständigen oxydativen Aufspaltung, während andrerseits, wie schon oben erwähnt, das hier behandelte Verfahren im Wirkungskreis der Fileti-Ponzio'schen Reaktion versagte. Schon ganz verschiedene äufsere Bedingungen werden bei diesen Reaktionen eingehalten, die Triketone bilden sich nur bei äufserst tiefer Temperatur, während die genannten Chemiker ihre Methode in der Wärme ausführen müssen. Man darf daher als sicher annehmen, dafs diese Reaktionen ihrem Wesen nach verschieden sind.

In der Literatur finden sich mehrere Angaben[2]) darüber, dafs Oxime in wässeriger oder alkoholischer Lösung durch salpetrige Säure verseift werden, durch einige Versuche zeigte ich jedoch, dafs in absolut ätherischer Lösung mit nitrosen Gasen der Prozefs in man-

1) Journ. f. prakt. Chemie 50, 370; 55, 186. — Gazz. chim. 28, II, 262 etc.

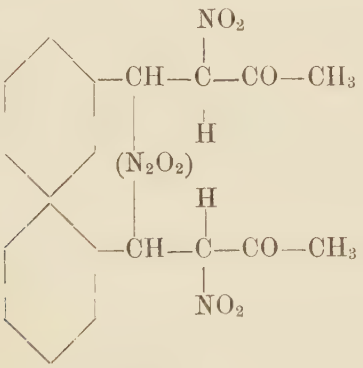
2) Claisen und Manasse, Ber. 22, 530; Ann. 274, 71; v. Pechmann, Ber. 23, 3380; C. Harries, Ber. 34, 1489.

chen Fällen glatter vor sich geht als in anderen Lösungsmitteln und zu guten Ausbeuten führt. Das Isonitrosobenzylacetophenon $C_6H_5—CO—C(:NOH)—CH_2C_6H_5$ z. B. und das schon mehrfach erwähnte Isonitrosodibenzoylmethan $C_6H_5—CO—C(:NOH)—CO—C_6H_5$ liefsen sich mit Leichtigkeit zerlegen, obwohl sie anderen Versuchen der Spaltung hartnäckigen Widerstand entgegensetzten; es erscheint daher diese Methode oftmals die wirksamste zu sein, wenigstens nach den Erfahrungen, die bis jetzt auf diesem Gebiete gemacht wurden.

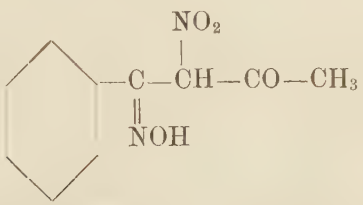
Reaktionsvorgang.

Nachdem nun die Reaktionsvorgänge bei den 1—3-Diketonen besprochen sind, erübrigt es, die Resultate mit den zu Beginn gegebenen theoretischen Absichten in Zusammenhang zu bringen und darzutun, in welcher Weise sich eine Analogie zwischen den Reaktionen der 1—3-Diketone und der α-β-ungesättigten Ketone ergeben hat. Zu diesem Zweck mufs ich nochmals auf die schon öfters zitierte Arbeit Wielands zurückkommen, in der er u. a. das Verhalten des Benzalacetons gegen nitrose Gase untersucht. Er erhielt zwei typische Reaktionsprodukte:

I. das Benzalacetonpseudonitrosit

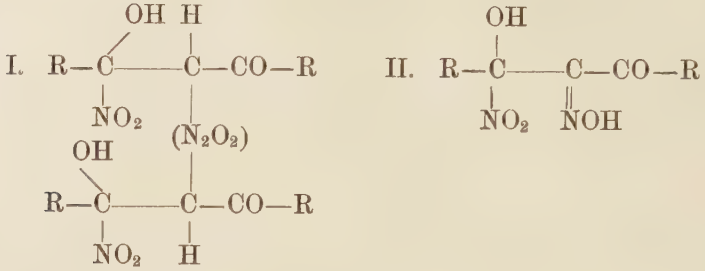


II. das Benzalacetonnitroxim

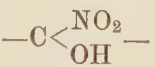


und diese doppelte Reaktionsweise scheint auch bei den 1—3-Diketonen ihre Analogie zu finden in der Bildung von Bisnitrosokörpern und

Triketonen, d. h. bei der letzteren in ihrer Phase bis zum Oxim. Nach dieser Annahme wird also in nebeneinander herlaufenden Reaktionen zuerst ein Pseudonitrosit und Nitroxim entstehen

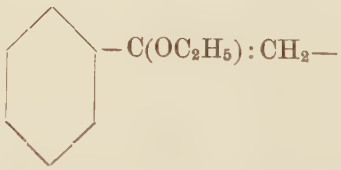


die bei ihrer Konstitution als Nitrocarbinole

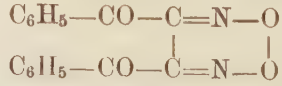


im Augenblick der Bildung unter Abspaltung von salpetriger Säure in die Bisnitrosoverbindung resp. in das Oxim übergehen. Theoretisch möglich wäre noch die einseitige Bildung der Bisnitrosoverbindung gewesen, die dann weiter zum Oxim gespalten worden wäre, aber ihre Indifferenz gegen nitrose Gase beweist, dafs die Triketone unabhängig auf dem Wege über die Oxime durch Verseifung entstehen.

An die Äther von Enolen —C(OR):C— nitrose Gase anzulagern, gelang nicht, ganz geringe Mengen Säure, deren Entstehung unvermeidlich ist, genügten schon, um die Verbindung zu zerlegen. Aus α-Äthoxystyrol



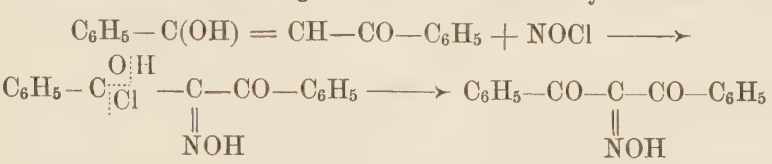
wurde in der Hauptsache Acetophenon erhalten, und nur in ganz geringen Mengen ein Körper, der sich durch Schmelzpunkt und Eigenschaften als identisch erwies mit dem von Holleman[1]) aus Acetophenon und Salpetersäure gewonnenen Dibenzoylglyoximperoxyd



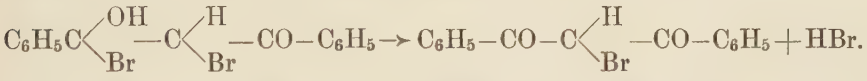
1) Ber. 20, 3359; 21, 2835.

Analoge Reaktionsweise von Halogen und nitrosen Gasen.

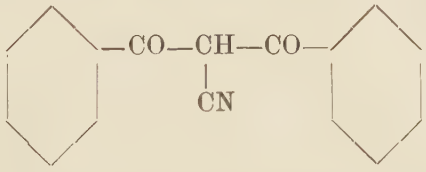
Ich versuchte den Additionen der höheren Stickoxyde an 1—3-Diketone ähnliche Reaktionen mit gemischten Radikalen auszuführen, um einen weiteren Beweis der Verwandtschaft von Halogen und nitrosen Gasen zu erbringen. Dibenzoylmethan z. B. reagierte mit Nitrosylchlorid infolge Anlagerung der Komponenten und Abspaltung von Salzsäure unter Bildung von Isonitrosodibenzoylmethan:



Sofern nicht durcht durch die Strukturverhältnisse die Loslösung der Halogenwasserstoffsäure bedingt ist, bleibt die Anlagerung beider Teile bestehen; es entstehen die mehrfach untersuchten Nitrosochloride[1]). Auch Halogen allein gegenüber tritt der ungesättigte Charakter des Dibenzoylmethan ebenso deutlich hervor wie gegen nitrose Gase. Brom z. B. reagiert damit unter augenblicklicher Entfärbung und Bromwasserstoffentwicklung:



Dieser Reihe wäre möglicherweise noch das Bromcyan anzugliedern. Meine Absicht war, das Cyandibenzoylmethan



zu erhalten, doch scheiterten die Versuche an der Unfähigkeit der Komponenten, bei gewöhnlicher Temperatur zu reagieren, im Einschlufsrohr trat Polymerisation des (CNBr) zu Cyanurbromid ein.

Ich habe oben ausführlich die Bedingungen auseinandergesetzt, welche zur Bildung der Pseudonitrosite und der anderer Verbindungen erforderlich sind. War nun die Entstehung der Bisnitrosoverbindungen und Triketone dieser analog, d. h. auch das Produkt primärer Addition,

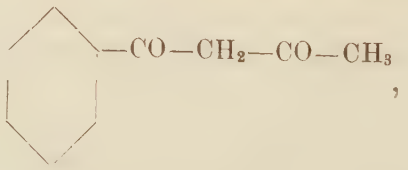
---

1) Tilden und Förster, Ber. 27 Ref. 468; Angeli, Gazz. chim. 22 II 464; Ann. Wallach, Ann. 332, 305 etc.

so mufste man auch in quantitativer Hinsicht zu demselben Ergebnis kommen, d. h. die Dibenzoylmethane mit positiven Substituenten mufsten zum gröfseren Teil die bimolekulare Verbindung, die mit negativen Nachbargruppen nur Triketone geben, und in der Tat bestätigte auch hier das Experiment die aufgestellte Additionsregel und somit die gegebene Theorie des Reaktionsvorganges bei den 1—3-Diketonen. Während das p-Methoxy- und das nicht substituierte Dibenzoylmethan in guter Ausbeute Bisnitrosoverbindung lieferten, führte die Einwirkung nitroser Gase beim p-Nitrodibenzoylmethan nur zum Triketon, in Benzol gelöst erhielt ich eine quantitative Ausbeute, in Äther als Nebenprodukt in ganz geringer Menge eine explosive Verbindung, die zur Klasse der Pernitrosokörper zu gehören scheint.

Ich glaube, dafs den Arbeiten von Claisen[1]) und Wislicenus[2]), welche in ihren Abhandlungen über Tautomerie zeigten, dafs durch Kochen in indifferenten Lösungsmitteln sich die Keto- in die Enolform umlagern kann, ein neuer Fall der Wasserstoffwanderung beigegeben ist, denn nur tautomerisationsfähige Ketone sind befähigt, mit nitrosen Gasen zu reagieren, d. h. im Zustande der Enolform die Komponenten zu addieren. Wir müssen annehmen, dafs in den Dibenzoylmethanen ein Gemisch der beiden Formen vorliegt, die nitrosen Gase entziehen der Lösung die Enolform, und der Gleichgewichtszustand wird hierdurch gestört. Das Bestreben, sich weiter zu addieren, verleiht den eingeleiteten Gasen die Fähigkeit, die Ketoform in die ungesättigte umzuwandeln, und dieser Vorgang ist bis zur völligen Umsetzung des Materials fortgesetzt zu denken.

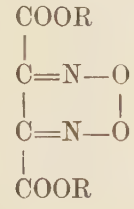
Weiterhin wurde versucht, die Additionsreaktionen auf Verbindungen der fettaromatischen und rein aliphatischen Reihen auszudehnen, ich wählte hiezu als Vertreter der ersten Klasse das Benzoylaceton



welches scheinbar ganz normal reagiert. Es konnte allerdings nur eine Bisnitrosoverbindung erhalten werden, vielleicht bildete sich auch

1) Ann. 291.
2) Ann. 308.

das äufserst empfindliche Methylphenyltriketon[1]), doch war es mir nur möglich, nach 2 Monaten aus dem Sirup abgeschiedene Benzoësäure nachzuweisen. Die Untersuchung des Acetylacetons führte zu gar keinem positiven Resultat und auch der Acetessigester, den ich als Vertreter von 1—3-Ketosäuren wählte, zeigte nicht das Verhalten der aromatischen 1—3-Diketone. Neben Essigsäure erhielt ich unter innerer Spaltung hieraus in guter Ausbeute den Glyoximperoxyddicarbonsäureester,



der schon von Pröpper[2]) aus Acetessigester und Salpetersäure erhalten, aber irrtümlich als Oximidoessigester aufgefafst wurde, erst Cramer[3]) wies die richtige Konstitution der Verbindung nach. Als diese Untersuchung bereits begonnen war, erschien eine Mitteilung von Bouveault und Wahl[4]), die sich auch mit dem Verhalten von Acetessigester gegen nitrose Gase befafste. Diese Chemiker führten die Reaktion in einer Lösung von Essigsäureanhydrid aus und erhielten dabei in ziemlich glatter Reaktion Methyldiketocarbonsäureester $CH_3—CO—CO—COOC_2H_5$.

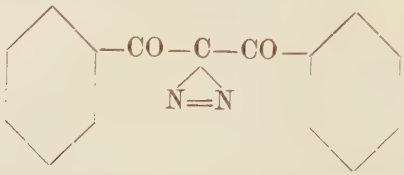
Ich glaube bei der Darstellung des Glyoximperoxyddicarbonsäureesters auf die gleiche Verbindung der bis jetzt unbekannten Körperklasse gekommen zu sein, denn beim Destillieren des Reaktionsproduktes war es mir möglich, mehrere Fraktionen aufzufangen, von denen eine mit gelber Farbe mit der Diketoverbindung identisch sein dürfte. Wegen der Schwierigkeit der Reinigung konnte ich auf die Untersuchung dieser Verbindung nicht näher eingehen. Merkwürdig ist, dafs der Effekt einer Reaktion in dieser Weise von der Art des Lösungsmittels abhängig ist, denn auch die genannten französischen Chemiker konnten beim Arbeiten in ätherischer Lösung den Diketoester nicht isolieren.

---

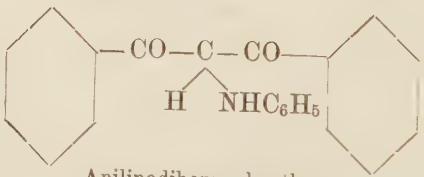
1) cf. F. Sachs, loc. cit.
2) Ann. 222, 46.
3) Ber. 25, 717.
4) Chem. Zentralbl. 1904 II 27.

Dibenzoylmethandiazoanhydrid.

Unter Beobachtung besonderer Bedingungen liefs sich aus dem Dibenzoylmethan neben den beschriebenen Verbindungen ein Körper erhalten, in dem nach der Analyse zwei Wasserstoffatome durch zwei Stickstoffatome ersetzt waren. Oxydationsversuche zeigten, dafs die beiden Phenylreste intakt geblieben waren, und dieser Umstand wie der explosive Charakter der Verbindung drängten zur Vermutung, es möchte durch einfache Substitution des Wasserstoffs der Methylengruppe durch Stickstoff eine echte aliphatische Diazoverbindung



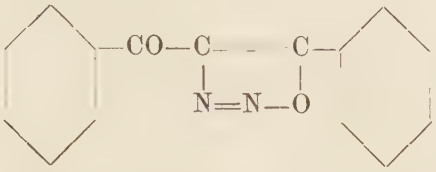
entstanden sein. Sie bildet gelbe, wohl ausgebildete Kristalle und zersetzt sich beim Erhitzen schwach detonierend. Mit konzentrierten Säuren und verschiedenen sonst inaktiven Lösungsmitteln spaltet sie verhältnismäfsig leicht Stickstoff ab, und derselbe Vorgang wiederholt sich auch beim Kochen mit Anilin in quantitativer Reaktion. Es resultierte ein Körper, der die Komponenten des Anilin angelagert enthielt:



Anilinodibenzoylmethan

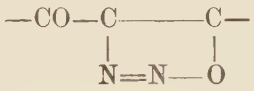
Merkwürdig war nun, dafs das Diazodibenzoylmethan gar keine Neigung zeigen sollte, mit Jod, dem charakteristischen Reagens auf aliphatische Diazokörper, in Reaktion zu treten. Ich glaubte, den Grund dieses passiven Verhaltens in dem Bau des Moleküls suchen zu können, denn durch die beiderseitigen Benzoylgruppen sterisch behindert, wäre ja die träge Reaktionskraft der sonst so labilen Diazogruppe zu verstehen. Einen wirklichen, einwandsfreien Blick in die Strukturverhältnisse verschaffte erst das Verhalten gegen Schwefelwasserstoff, denn ohne weiteres reagierte die Verbindung hiermit unter glatter Substitution eines Sauerstoffatoms durch Schwefel. Für die echten Diazoverbindungen ist eine derartige Umsetzung nicht

bekannt, aber geradezu charakteristisch ist sie für die Klasse der Diazoanhydride, daher mufs auch in der fraglichen Verbindung ein Anhydrid folgender Konstitution



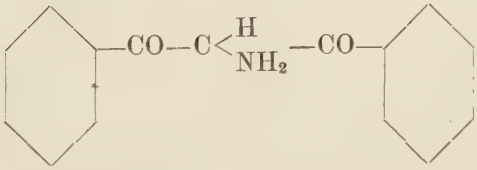
vorliegen. Mit dieser Entscheidung fand auch das abnorm scheinende Verhalten gegen Jod seine Erklärung.

Die Reihe der Diazoanhydride wurde von Wolff[1]) entdeckt und von ihm eingehend untersucht. Curtius[2]) erbrachte auf Grund eines reichhaltigen experimentellen Materials den Nachweis, dafs die Bildung einer aliphatischen Diazoverbindung von der unmittelbaren Nachbarschaft einer Carbonylgruppe abhängig sei, ohne Rücksicht auf weiter angrenzende Komplexe. Wolff fand nun, dafs Verbindungen mit der Anordnung —CO—$CHNH_2$—CO— sich unter Umlagerung in die Enolform —CO—CNH_2=C(OH)— diazotieren lassen und alsdann in ringförmige Gebilde



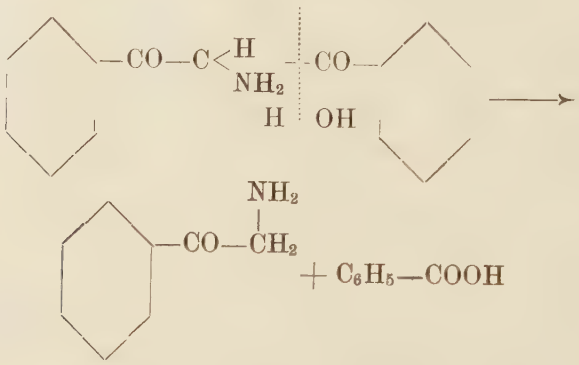
übergehen. An dem Amidobenzoylaceton, Amidoacetessigester und anderen Amidodicarbonylverbindungen zeigte er das Verhalten dieser interessanten Körperklasse.

Noch bevor der exakte Konstitutionsbeweis geliefert war, beabsichtigte ich, synthetisch durch Diazotieren von Amidodibenzoylmethan



1) Ann. 312, 119; 325, 129.
2) Ber. 37, 1261.

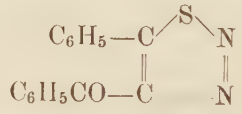
die Verbindung zu gewinnen, doch scheiterte der Versuch an der Unmöglichkeit, Isonitrosodibenzoylmethan ohne Spaltung zu reduzieren, es resultierte stets α-Amidoacetophenon und Benzoësäure:



Mit der Konstitutionsermittlung der Diazoverbindung wurden die synthesischen Versuche abgebrochen.

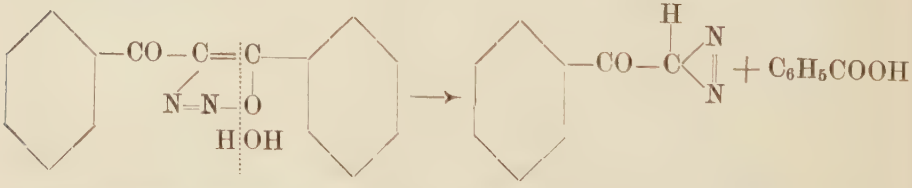
Die Diazoanhydride sind sehr reaktionsfähige Körper, deren Brückensauerstoff sich durch verschiedenartige Radikale ersetzen lassen, wie Wolff in den zitierten Arbeiten ausführlich bewiesen hat.

Der oben erwähnte Ersatz des Sauerstoffs durch Schwefel erfolgte ohne Schwierigkeit, das erhaltene Phenylbenzoylthiodiazol



zeigt die jenen Körpern eigentümliche Lichtempfindlichkeit.

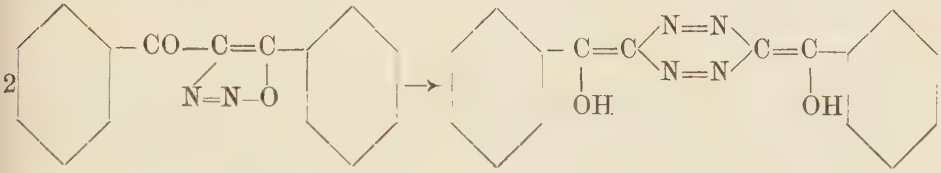
Ammoniak spaltet das Diazoanhydrid unter Bildung von Diazoacethophenon:



Die Reaktion verläuft so glatt, daſs Wolff[1]) sogar die Spaltung der analog konstituierten Verbindung des Benzoylacetons als Darstellungsmethode für das Diazoacetophenon empfiehlt.

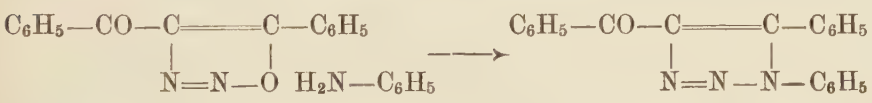
1) Ann. 325, 140.

Alkoholisches Kali scheint in gleicher Weise, wie es Hantzsch und Silberrad[1]) bei aliphatischen Diazoverbindungen feststellten, auf das Diazoanhydrid unter Bildung eines Bisdiazokörpers einzuwirken; unter Abspaltung von Benzoësäure erhielt ich ein blutrotes Kaliumsalz, welches durch Einleiten von Kohlensäure in eine gelbe amorphe Säure übergeführt wurde:

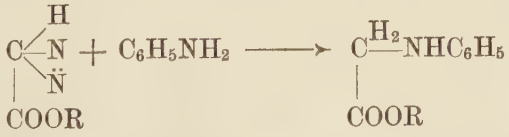


Mangel an Material verbot eine eingehende Untersuchung.

Zu Anfang dieses Abschnittes wurde die Reaktion des Dibenzoylmethandiazoanhydrids mit Anilin erwähnt, welche unter quantitativer Abspaltung von Stickstoff und Anlagerung von Anilin erfolgte. Dieser Prozefs erscheint merkwürdig angesichts der Tatsache, dafs sich die Diazoanhydride nach den Untersuchungen Wolffs durch die Stabilität des Stickstoffkomplexes und die Reaktionsfähigkeit des Brückensauerstoffs auszeichnen. Es liefs sich daher erwarten, dafs man unter Austritt von Wasser ein Triazolderivat folgender Konstitution:



erhielt analog der Einwirkung von Ammoniak auf diese Körperklasse, wie Wolff in den zitierten Abhandlungen zeigte. Die Reaktion verläuft in meinem Falle analog wie in der Reihe der aliphatischen Diazoverbindungen, als deren Vertreter ich den Diazoessigester anführen möchte:

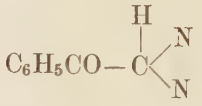


Diese echte Diazoreaktion stützte anfangs meine Auffassung der Verbindung als normalen Diazokörper, und nachdem durch die Untersuchung des Einwirkungsproduktes von H_2S ihre Konstitution als

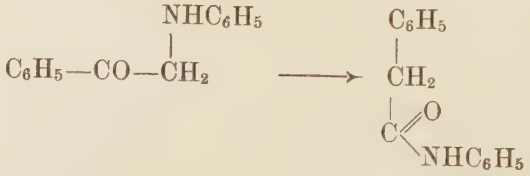
1) Ber. 33, 58.

Diazoanhydrid aufser Zweifel gestellt war, mufs man wohl annehmen, dafs vielleicht zuerst eine Umwandlung in die echte Diazoform stattfand und sich erst hieran die eigentliche Reaktion anschliefst.

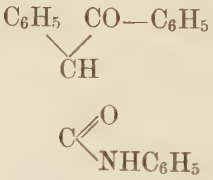
Allerdings kamen Wolff und Lindenhayn[1]) bei der Untersuchung des Diazoacetophenon



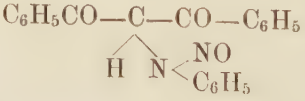
gegen Anilin zu einem anderen Resultate; die genannten Chemiker erhielten nämlich, jedenfalls auch unter primärer Anlagerung der Komponenten des Anilin, sekundär das Phenylessigsäureanilid:



jedoch sprach das Verhalten der von mir gewonnenen Verbindung gegen die Annahme einer analogen Umlagerung. Es hätte das Benzoylphenylessigsäureanilid



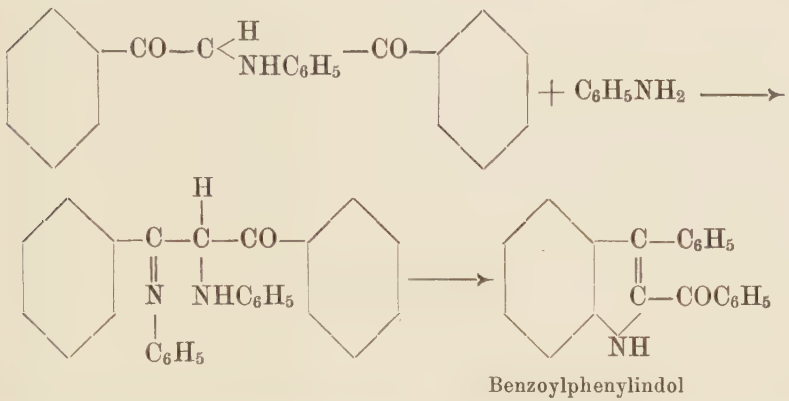
entstehen müssen, das als Derivat der sehr labilen Benzoylphhenylessigsäure[2]) speziell gegen Alkali nicht den Grad von Beständigkeit hätte zeigen dürfen, welcher tatsächlich dem Körper zukommt, abgesehen davon, dafs auch die Bildung eines Nitrosamins



bei einem Säureanilid nicht mit der gleichen Leichtigkeit wie hier hätte erfolgen dürfen.

1) Lindenhayn, Dissert. Jena 1904.
2) P. Beckmann, Ann. 266, 20.

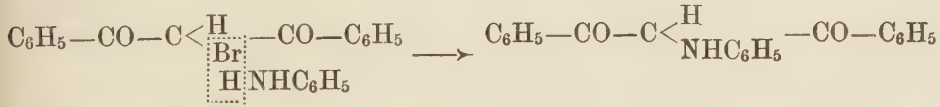
Die definitive Sicherstellung der Konfiguration des Reaktionsproduktes mit Anilin liefs sich durch Überführung in ein Indolderivat erbringen. Als α-Anilinoketon —CO—CHNHC$_6$H$_5$—CO— mufste sich die Verbindung auf Grund der Angaben von A. Bischler und dessen Mitarbeitern[1]) und F. Japp und T. S. Murray[2]) durch Zusammenschmelzen mit salzsaurem Anilin unter Wasserabspaltung in ein substituiertes Indol:



Benzoylphenylindol

verwandeln lassen, eine Reaktion, die in der Tat eintrat. Zwar gelang es nicht, den Indolkörper in analysenreinem Zustand zu erhalten[3]), jedoch liefsen der Verlauf der Schmelze (deutlich wahrnehmbare Wasserabspaltung) und die äufserst charakteristische Farbreaktion auf substituierte Indole (prächtige Grünblau-Färbung mit konzentrierter Schwefelsäure und Natriumnitrit) keinen Zweifel darüber, dafs in Wirklichkeit die erwartete Verbindung entstanden war.

Beim Versuch, die besprochene Verbindung aus Bromdibenzoylmethan und Anilin:



darzustellen, wurde ein andersartiges Produkt erhalten, das darum nicht weiter untersucht wurde.

1) A. Bischler und P. Fireman, Ber. 26, 1336.

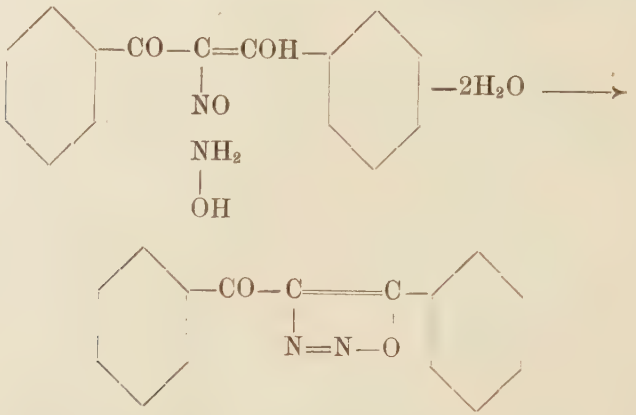
2) A. Bischler und H. Brion, Ber. 25, 2860. — Journ. chem. Soc. 1894 I 889—849.

3) Über die Schwierigkeiten der Reinigung machen die genannten Autoren Angaben, darnach war es erst nach wiederholter Destillation und häufigem Umkristallisieren möglich, reine Präparate zu erhalten.

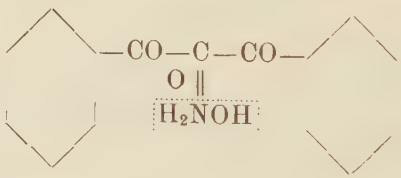
Möglichkeiten der Bildung des Dibenzoylmethandiazoanhydrids.

Treten wir nun der Frage näher, auf welche Weise sich bei der Einwirkung nitroser Gase auf Dibenzoylmethan das Diazoanhydrid gebildet haben mag, so ergeben sich theoretisch mehrere Möglichkeiten.

Zuerst glaubte ich, dafs durch einen der Bamberg'schen[1]) Diazosynthese analogen Vorgang die Verbindung entsteht:



Die Anwesenheit von Hydroxylamin liefs sich durch Verseifung von intermediär entstehender Isonitrosoverbindung erklären:

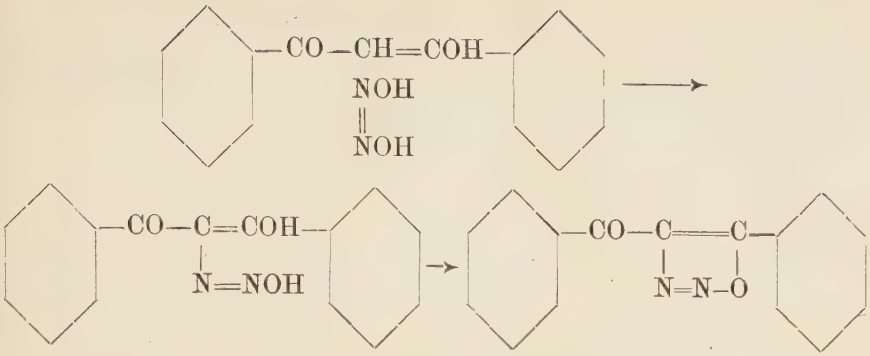


Die Hauptschwierigkeit einer synthetischen Darstellung lag nun darin, die im Augenblick der Spaltung der Bisnitroso- entstehende echte Nitrosoverbindung mit Hydroxylamin zur Reaktion zu bringen. Schon in der Kälte spaltete alkoholische Hydroxylaminlösung nach kurzer Zeit in 2 Mol. Oxim.

Weiter war die Entstehung durch das Auftreten von untersalpetriger Säure, deren Bildungsbedingungen durch die Anwesenheit von Hydroxylamin und N_2O_3 gegeben sind, zu erklären, denn diese konnte direkt mit intaktem Dibenzoylmethan in Reaktion treten:

---

1) Ber. 28, 1218: $C_6H_5NO + NH_2OH = C_6H_5N_2OH + H_2O$.



Ein ähnliches Verhalten zeigten aromatische Diazoverbindungen, welche ja als Analoge der untersalpetrigen Säure aufgefafst werden können, gegen Verbindungen mit beweglicher Methylengruppe:

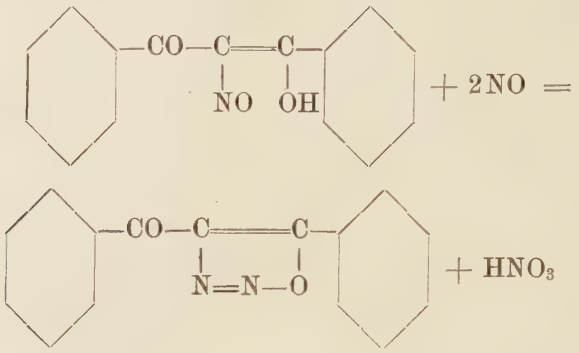
Auch hierüber stellte ich synthetische Versuche an und dehnte dieselben noch auf andere Verbindungen mit beweglicher Methylengruppe aus, doch war es so ebenfalls unmöglich, zu diazoartigen Reaktionsprodukten zu gelangen. Im experimentellen Teil komme ich darauf zurück. Am wahrscheinlichsten halte ich es, diesen Vorgang der Überführung von Nitrosophenol in Diazophenolnitrat durch salpetrige Säure an die Seite zu stellen, eine Beobachtung, die C. Jäger[1]) im Zusammenhang mit Arbeiten A. v. Baeyers gemacht hat. Jäger erklärt den Gang der Reaktion so, dafs Nitrosophenol und salpetrige Säure 2 Atome Sauerstoff abgeben, welche 2 Moleküle salpetrige Säure zu Salpetersäure oxydieren:

$$C_6H_4(OH)NO + 3NO_2H = C_6H_4(OH)N:N.ONO_2 + HNO_3 + H_2O.$$

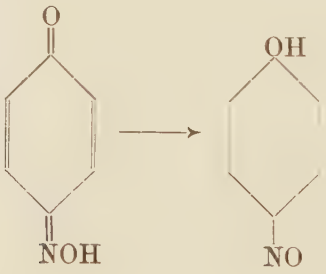
Dieser Prozefs scheint verständlich, wenn man ihn als das Resultat einer Reduktionswirkung höherer Stickoxyde betrachtet. Eine weitere Bestätigung findet er in der Überführung von Nitrosobenzol in Diazobenzolnitrat durch Stickoxyd, also in einer zweiten Diazosynthese

1) Ber. 8, 894.

von Bamberger[1]): $C_6H_5NO + 2NO = C_6H_5N_2.NO_3$. Wir müssen uns daher vorstellen, dafs im Augenblick der Bildung der echten Nitrosoverbindung Stickoxyd, das sich ja infolge Dissociation von N_2O_3 in der Lösung befindet, darauf einwirkt:



Da die Überführung von Isonitrosoverbindungen in die echte Nitrosoform bis jetzt unmöglich ist, konnte ich auch nicht synthetisch aus dem Isonitrosobenzoylmethan die Diazoverbindung erhalten. Anders verhält es sich bei der von Jäger ausgeführten Reaktion im Falle des Nitrosophenols, hier kann eine Form in die andere ohne Schwierigkeit übergehen:



Zusammenfassung.

Nach den gegebenen Ausführungen seien die Resultate der Arbeit nochmals kurz zusammengefafst.

I. Ungesättigte Ketone mit positiven Substituenten im Benzolkern sind befähigt im Gegensatz zu Verbindungen negativen

1) Ber. 30, 508.

Charakters bimolekulare Additionsprodukte (Pseudonitrosite) zu liefern. Teilweise bilden sich auch monomolekulare Verbindungen (Dinitüre) unter Addition von N_2O_4.

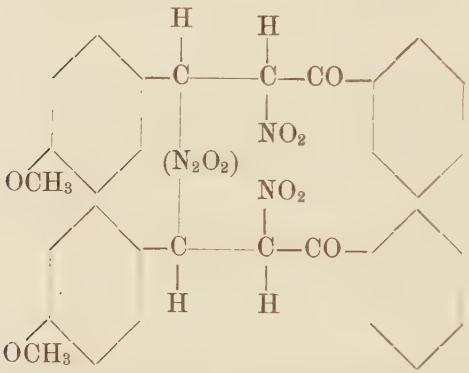
II. 1—3-Diketone verhalten sich wie ungesättigte Ketone von schwach negativem Charakter, sie liefern bimolekulare und monomolekulare Reaktionsprodukte.

III. Das Dibenzoylmethan nimmt insofern eine Sonderstellung ein, als aufser den zwei typischen Reaktionsprodukten auch noch unter Ersatz von H_2 durch N_2 eine Diazoverbindung gebildet wird.

Experimenteller Teil.

I. Die Derivate des Anisalacetophenons.

Anisalacetophenonpseudonitrosit.



Fein gepulvertes Anisalacetophenon [1]) digeriert man in Portionen zu je 5 g mit 35 ccm wasserfreiem Äther und leitet unter starker Kühlung und stetem Umschütteln nitrose Gase [2]) ein, bis die Lösung eine intensiv dunkelgrüne Farbe angenommen hat. Die Reaktion setzt erst nach mehreren Stunden ein, man läfst daher, in Eis verpackt und nur lose verstopft, so lange stehen, bis der Äther sich braun gefärbt hat. Gewöhnlich ist alsdann die Umsetzung zur Hälfte erfolgt, schon äufserlich erkennbar durch die gänzlich verschiedene Kristallstruktur des Ausgangsmaterials, welches lange Nadeln bildet, und des neuen, voluminös sich zusammenballenden Körpers, und nachdem man nochmals Gase eingeleitet hat, kann man nach weiteren 12 Stunden die

1) Chem. Centralbl. 1899, II. 1118.

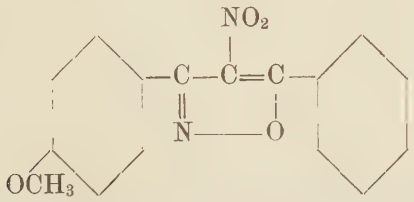
2) Aus Arsenik und Salpetersäure, Spez. Gew. 1,32.

Reaktion als beendet ansehen. Darauf saugt man am besten mit Hilfe eines Platinkonus ab, wäscht einige Male mit absolutem Äther nach und digeriert, ohne zu trocknen, den Niederschlag mit demselben Lösungsmittel, um etwa anhaftendes Anisalacetophenon zu entfernen. Man hat alsdann die Verbindung direkt in analysenreinem Zustande. Feine Nädelchen mit schwachem Stich ins Gelbliche. Sm. 112° unter Zersetzung. Ausbeute: 15 % des angewandten Anisalacetophenon.

0,1747 g Subst.: 0,3902 g CO_2 u. 0,0674 g H_2O
0,1421 g „ : 11,6 ccm N (14,5° 700 mm)
0,1538 g „ : 12,20 ccm N (8,5° 717 mm)
$C_{32}H_{28}O_{10}N_4$ Ber.: C 61,15 H 4,46 N 8,92
Gef.: C 60,92 H 4,29 N 8,81 9,01

Die Verbindung ist in den meisten Lösungsmitteln unlöslich mit Ausnahme von Benzol und Chloroform, hieraus durch Gasolin wieder fällbar. Umkristallisieren läfst sie sich nicht, denn beim Erwärmen zersetzt sie sich unter Entwicklung brauner Dämpfe. Nur einige Wochen ist sie in unzersetztem Zustande aufzubewahren. Mit konz. H_2SO_4 intensive Rotfärbung, mit Phenol und konz. Schwefelsäure dunkelrote Farbe, die sofort in Braun umschlägt, also Liebermann'sche Reaktion wie Bisnitrosylbenzil. Durch Verdünnen mit Wasser und Zusatz von Alkali erhält man je nach dem Grade der Verdünnung eine violette bis blaue Lösung. Mit Anilin und Alkohol erhitzt entwickelt das Pseudonitrosit in der Wärme sehr heftig Stickoxydul, beim Erkalten kristallisiert die Verbindung $C_6H_4(OCH_3)—CHNHC_6H_5—CHNO_2—COC_6H_5$ aus. Durch Kochen mit alkohol. Kali in alkoholischer Verdünnung tritt Lösung ein, die Flüssigkeit bleibt beim Verdünnen mit Wasser klar. Beim Ansäuern mit Schwefelsäure fällt ein in Äther leicht lösliches Öl, welches nicht in festen Zustand zu bringen war, es ist das weiter unten beschriebene Anisal-Nitroacetophenon.

α-Anisyl-γ-phenyl-β-nitro-isoxazol.



Man kocht 3 g Anisalacetophenonpseudonitrosit mit ca. 30—40 ccm Alkohol auf dem Wasserbade bis zur völligen Lösung und läfst als-

dann erkalten. Die neue Verbindung kristallisiert nach kurzer Zeit in feinen Nädelchen rosettenförmig angeordnet aus. Aus dem Filtrat erhält man durch Konzentrieren im Vakuum bis zur Hälfte der Flüssigkeit noch eine zweite Portion des Isoxazols. Weiter einzudampfen ist nicht ratsam, denn ein zweiter Körper, welcher sich bei der Spaltung bildet und der in Alkohol leichter löslich ist, kristallisiert alsdann ebenfalls aus. Bei dem verhältnismäfsig schwer zugänglichen Material erwies sich eine Trennung der beiden Körper als unmöglich. [1]) Die Spaltung kann auch in methylalkoholischer Lösung vorgenommen werden, man benötigt hierzu aber mehr Flüssigkeit. In Benzol [2]) löst sich das Isoxazol leicht, schwer in Alkohol (C_2H_5OH und CH_3OH) und Gasolin, aus den beiden letzten Solventien wurde es fast ohne Verlust zur Analyse umkristallisiert. Ausbeute: bis zu 50 %.

0,1345 g Subst.: 0,3201 g CO_2 und 0,0532 g H_2O
0,0978 g „ 8,3 ccm N (16,5° 708,5 mm)

$C_{16}H_{12}O_4N_2$ Ber.: C 64,87 H 4,05 N 9,46
Gef.: C 64,91 H 4,39 N 9,19

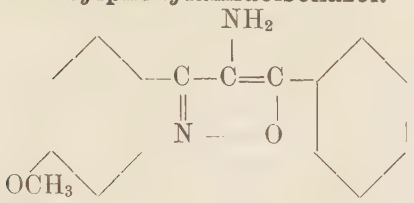
Mit alkoholischer Kalilauge findet bereits in der Kälte Lösung statt, mit wässeriger hingegen in alkoholischer Suspension erst beim Erwärmen, die gelbe Farbe der Flüssigkeit verschwindet dabei und man erhält beim Ansäuern ein Gemisch von Benzoësäure und einem nicht weiter untersuchten Öl. Von den meisten Reagentien wird das Isoxazol nicht angegriffen, mehrstündiges Kochen mit konz. Salzsäure, alkohol. Ammoniak, wie auch Phenylhydrazin vermag keine Veränderung zu bewirken, der Schmelzpunkt zeigte stets das unveränderte Ausgangsmaterial an. In konz. H_2SO_4 löst es sich mit orangeroter Farbe ohne Veränderung. Diese Beständigkeit, im Verein mit dem Charakter des Reduktionsproduktes, beweisen die Konstitution der Verbindung als Nitro-isoxazol (vgl. Ann. 328).

---

1) Infolgedessen untersuchte ich die letztere Verbindung nicht genauer; sie ist farblos, kristallisiert oft zwischen dem Isoxazol in langen Nadeln und gibt beim Behandeln mit Zink und Eisessig ein rein weifses Reduktionsprodukt vom Schmelzpunkt 156°. Das zweite Spaltungsprodukt entsteht infolge einer partiellen N_2O-Abspaltung; dieses Gas, welches jedes Mal in geringer Menge entsteht, wurde über Kalilauge aufgefangen und identifiziert.

2) Beim Umkristallisieren aus Benzol erhielt ich einmal einen Körper vom Smp. 130°, der sich in Alkali glatt löste; später konnte ich ihn nicht mehr erhalten.

Anisylphenylamidoisoxazol.



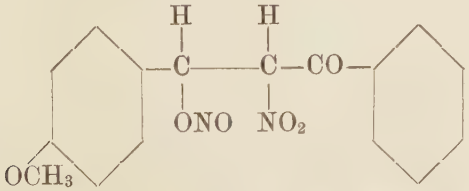
Dieser Körper wird durch glatte Reduktion der entsprechenden Nitroverbindung erhalten. Der Prozefs wird in methylalkoholischer Lösung vorgenommen und zwar nehme man zur Reduktion 1 g auf 20 ccm. 2 ccm Eisessig und Zinkstaub, welchen man fortwährend in kleinen Portionen zugibt, bewirken eine sofort eintretende sehr energische Reaktion, die als beendet anzusehen ist, wenn beim Erkalten nicht augenblicklich Kristallisation beginnt. Merkwürdig ist der wechselnde Erfolg der Reduktion je nach der Wahl des Lösungsmittels, sie geht in Methylalkohol prompt vor sich, im Gegensatz zu Äthylalkohol, worin sie längere Zeit beansprucht und aufserdem zum Teil nach einer anderen Richtung verläuft. Der Alkohol wird im Vakuum bei 35—40° abgedampft und die schwach rosa gefärbte Verbindung nach dem Digerieren mit Wasser zur Entfernung von Zinkacetat und Trocknen aus wenig Alkohol umkristallisiert. Man erhält sie dadurch in schneeweifsen Kriställchen vom Smp. 123°. Aus der Lauge gewinnt man durch Verdünnen mit Eiswasser den Rest der Verbindung.

0,1224 g Subst.: 0,3238 g CO_2 und 0,0620 g H_2O
0,0920 g „ 9,0 ccm N (16° 717 m)

$C_{16}H_{14}O_2N_2$ Ber.: C 72,18 H 5,26 N 10,53
Gef.: C 72,15 H 5,63 N 10,75

Sehr leicht löslich in Benzol. Aus der ätherischen Lösung fällt durch ätherische Salzsäure ein weifses Chlorhydrat vom Smp. 185° (unter Dunkelrotfärbung), welches durch Wasser wieder in seine beiden Komponenten zerlegt wird. Die Verbindung läfst sich leicht diazotieren, womit ihr aromatischer Charakter bewiesen ist.

Anisalacetophenondinitrür.

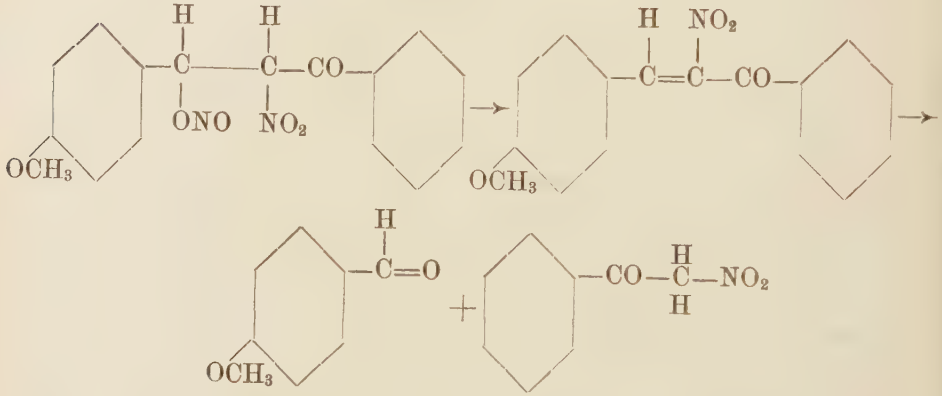


Das Filtrat des Anisalacetophenonpseudonitrosits wird im Vakuum von den überschüssigen nitrosen Gasen und vom Äther befreit, das

Dinitrür bleibt als rotgelber Sirup zurück, den man nicht weiter zu reinigen vermag. Die Analyse dieser Verbindung konnte nicht ausgeführt werden, da eine fortwährende Zersetzung keine Gewichtskonstanz ermöglichte, es bildet sich dabei Anisäure. Durch einen quantitativen Versuch wurde bewiesen, dafs bei Beobachtung bestimmter Kautelen die Zersetzung fast vollständig unter Abspaltung salpetriger Säure zum Anisal-α-nitroacetophenon führt:

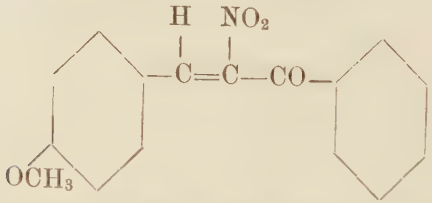
Angew. Subst.: 0,1551 g; Gewichtsverlust: 0,0232 g.
Ber.: 14,24 % HNO_2; Gef.: 14,95 % HNO_2.

Durch geringe Mengen Äther ergab sich dieser Überschufs. Sowohl alkoholisches Kali wie Ammoniak bewirken Spaltung in Nitroacetophenon und Anisaldehyd,



die ich durch Schmelzpunkt und Phenylhydrazon nachwies. Das Dinitrür zersetzt sich unter Autoxydation,[1]) dabei treten Anisaldehyd und Anissäure auf (vgl. Wieland, Ann. 328).

Anisal-α-Nitroacetophenon.



Das Dinitrür löst man in viel Äther, setzt Eiswasser und etwas weniger als die berechnete Menge Natronlauge (1 Mol.) in Form einer

1) Beim Stehen an der Luft.

2 proz. Lösung zu und gibt 1 Stunde auf die Schüttelmaschine. Wenn nach dieser Zeit die wässerige Flüssigkeit noch alkalisch reagiert, ist die Reaktion als beendet anzusehen, andernfalls hat man noch so oft geringe Mengen Alkali zuzusetzen und je 20 Minuten zu schütteln, bis diese Bedingung erfüllt ist.[1]) Der mit Na_2SO_4 getrocknete Äther hinterläfst beim Abdampfen im Vakuum einen gelbrot gefärbten Sirup, der gewöhnlich durch teilweise Zersetzung nach Anisaldehyd riecht. Man befreit ihn hiervon durch Zusatz von wenig Alkohol und kräftiges Schütteln mit einer konz. Natriumbisulfitlösung, während einer $^1/_4$ Stunde, Verdünnen mit Wasser und abermaliges Ausäthern. Er ist alsdann nach Entfernung des Lösungsmittels goldgelb gefärbt, läfst sich aber nicht in festen Zustand bringen. Wochenlanges Stehen und selbst Kühlung im Gemisch von fester Kohlensäure und Äther erwiesen sich als zwecklos. Ich versuchte noch, durch Destillation das Nitroketon in fester Form zu erhalten, es trat jedoch im Vakuum bei 10 mm bei 115° eine äufserst heftige Zersetzung ein. Infolgedessen war es auch nur möglich, eine annähernd stimmende Analyse zu erhalten.

0,2194 g Subst.: 0,5495 g CO_2 und 0,0994 g H_2O
0,1685 g „ 6,7 ccm N (12,5° 725 mm)

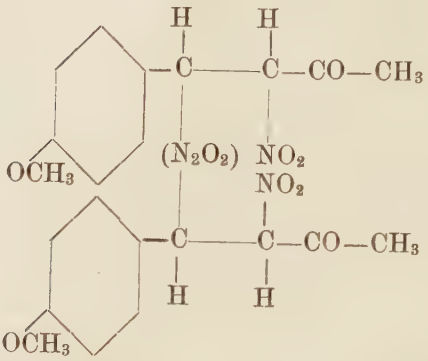
$C_{16}H_{13}O_4N$ Ber.: C 67,84 H 4,59 N 4,95
Gef.: C 68,21 H 5,03 N 4,49

Ich trocknete den Sirup ca. 3 Wochen zur Gewichtskonstanz im Vakuum und führte die Verbrennung im Schiffchen aus. — Auch diese Verbindung liefs sich durch alkohol. Ammoniak in glatter Weise in Anisaldehyd und Nitroacetophenon spalten. Anlagerungsversuche mit Halogen und Alkohol führten zu keinem Resultat. — In dem alkalischen, wässerigen Filtrat konnte ich nur Anissäure nachweisen, jedenfalls bildeten sich aufserdem noch komplizierte Kondensationsprodukte.

1) Einmal schied sich in der Zwischenschicht ein fester Körper aus, welcher sich aus Benzol umkristallisieren liefs und den Smp. 129° besafs. Er war farblos, unlöslich in Wasser und Methylalkohol und zersetzte sich beim Kochen mit Alkali unter Bildung von benzoësaurem Kali. Die geringe Substanzmenge verbot eine genauere Untersuchung.

II. Über Anisalaceton.

Anisalacetonpseudonitrosit.



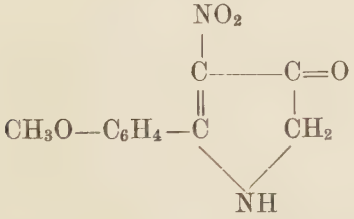
Bei der Darstellung dieses Körpers verfährt man ähnlich wie bei der bereits besprochenen Anisalacetophenonverbindung. Je 7 g Anisalaceton[1]) suspendiert man in 35—40 ccm absoluten Äther und leitet unter Kühlung im Kältegemisch einen lebhaften Strom nitroser Gase bis zur Dunkelgrünfärbung ein. Nach mehreren Stunden ist der erste Teil der Reaktion beendet und man wiederholt darauf den Prozefs. Zweckmäfsig läfst man alsdann über Nacht bei möglichst tiefer Temperatur stehen, so dafs anderen Tags die Umsetzung vollständig vor sich gegangen ist. Speziell bei diesem Körper hüte man sich, Feuchtigkeit in die Lösung zu bringen, denn die dadurch gebildete Salpetersäure geht vermöge des stark halochromen Charakters des Anisalacetons mit diesem eine intensiv rotgefärbte Verbindung ein, welche die ganze Flüssigkeit durchzieht. Man reinigt sie durch Absaugen auf dem Platinconus, öfteres Nachwaschen mit wasserfreiem Äther und nochmaliges Digerieren des ganzen Niederschlags in einem Schälchen mit demselben Lösungsmittel. Das Pseudonitrosit ist nun vollständig rein und bildet ein weifses Kristallpulver vom Zersetzungspunkt 111° (die Schmelze ist intensiv rot). Ausbeute: 15 % des angewandten Materials.

0,1320 g Subst.: 0,2543 g CO_2 und 0,0592 g H_2O
0,1499 g „ 14,8 ccm N (12,5° 705 mm)
$C_{22}H_{24}N_4O_{10}$ Ber.: C 52,38 H 4,76 N 11,11
Gef.: C 52,54 H 4,98 N 10,83

1) Ber. 35, 1189.

Umkristallisieren kann man die Verbindung nicht wegen der leicht eintretenden Zersetzung bei ganz geringer Erwärmung. Sie löst sich in Benzol, Chloroform und Pyridin und ist vollständig unlöslich in Äther. Aus den erstgenannten Solventien läfst sie sich wieder durch Gasolin ausfällen, doch ist diese Methode zum Reinigen nicht ratsam. Gleich den anderen Pseudonitrositen ist auch dieses höchstens einige Wochen unverändert haltbar. In Benzol gelöst auf Zusatz von konzentrierter Schwefelsäure färbt sich der Kohlenwasserstoff dunkelrot, mit Phenol und konzentrierter Schwefelsäure entsteht eine dunkelkirschrote Lösung, deren Farbe alsbald in Braun übergeht. Zusatz von Wasser und Kali ruft eine dunkelviolette Färbung hervor, die nach kurzer Zeit in Rot und durch weitere Verdünnung in Blau umschlägt. — Mit alkoholischem Kali reagiert die Verbindung äufserst leicht, in der Wärme tritt dabei heftige Gasentwicklung auf. Das Gas wurde aufgefangen und als Stickoxydul erkannt. Das Arbeiten in der Kälte machte es möglich, die zuerst gebildete untersalpetrige Säure als solche in der Form ihres Silbersalzes nachzuweisen. Bedingung ist nur möglichste Neutralisation, es fällt alsdann mit Silbernitrat augenblicklich das gelbe Ag-hyponitrit aus. In beiden Fällen erhält man das Anisalnitroaceton. Ähnliche Abspaltung bewirkt Kochen mit alkoholischer Salzsäure. Auch durch längeres Erwärmen mit Essigäther erfolgt Lösung, es tritt dabei anfangs eine schwachgrüne Färbung auf, die eventuell dem Entstehen einer intermediär sich bildenden echten Nitrosoverbindung zuzuschreiben ist.

4-Nitro-5-Anisylpyrrolon.



Je 2 g Anisalacetonpseudonitrosit werden mit einem grofsen Überschufs Alkohols (ca. 40 ccm) auf dem Wasserbad bis zur Lösung erwärmt. Die schliefslich intensiv gelbgefärbte Lösung läfst man einige Stunden in der Kälte stehen, es kristallisiert sodann nur das gleichzeitig entstandene Anisalnitroaceton in feinen Nädelchen aus. Nach Entfernung dieser vereinigt man alle Portionen und dampft im Vakuum bei 40° über die Hälfte des Lösungsmittels ab. Zweck-

mäfsig läfst man über Nacht stehen, die neue Verbindung hat sich nach dieser Zeit in derben Nädelchen abgesetzt. Durch weitere Konzentration nach dem Abfiltrieren kann man noch mehrere Kristallisationen erhalten. Besonders anfangs nehme man stets von jeder Portion den Schmelzpunkt, um den Grad der Reinheit zu erfahren, denn beim Arbeiten in zu grofser Verdünnung fällt noch später ein Teil des ungesättigten Nitroketons aus, bei zu starker Konzentration hingegen kristallisiert auch der neue Körper direkt aus. Eine Trennung der beiden durch Umkristallisieren ist nur unvollsändig. Das Pyrolderivat läfst sich aus Alkohol umkristallisieren, man erhält es in goldgelben Nadeln. Ausbeute 30 % angewandten Pseudonitrosits. Smp. 89°. Schon ganz geringe Verunreinigungen drücken den Schmelzpunkt erheblich herab.

0,0994 g Subst.: 0,2067 g CO_2 u. 0,0406 g H_2O
0,1926 g „ : 0,3995 g CO_2 u. 0,0767 g H_2O
0,1520 g „ : 16,4 ccm N (14,5° 730 mm)
0,1182 g „ : 12,9 ccm N (21° 713,5 mm)

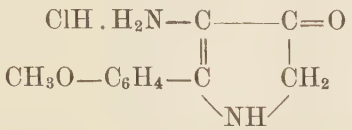
$C_{11}H_{10}O_4N_2$ Ber.: C 56,41 H 4,27 N 11,96
Gef.: C 56,69 56,57 H 4,54, 4,42 N 12,16 11,65

In Äthyl- und Methylalkohol löslich, desgleichen in Benzol, schwerer löslich in Gasolin und Äther. In konzentrierter Schwefelsäure gelöst gibt der Körper nach einiger Zeit eine olivengrüne Färbung, die bei gewöhnlicher Temperatur beständig bleibt. Beim Erhitzen über freier Flamme brennt er ruhig ab. Mit Wasserdampf ist er flüchtig, desgleichen beim Kochen mit Salzsäure, ohne dabei verändert zu werden. Von wässerigem Alkali wird er in fein verteiltem Zustande allmählich gelöst, von alkoholischem sofort. Das gebildete Salz läfst sich nach dem Verdünnen mit Wasser durch Ansäuern wieder in die unveränderte Verbindung zurückverwandeln, was ich durch den Schmelzpunkt der Mischprobe konstatieren konnte. Ohne Zusatz von Alkohol findet nach längerem Kochen mit wässeriger Natronlauge schliefslich Lösung unter Zersetzung statt, deutlich kann man den Geruch des Anisaldehyds wahrnehmen. Dabei wird ohne Zweifel der Pyrrolring gesprengt. Vermöge seines ungesättigten Charakters entfärbt es Kaliumpermanganat augenblicklich. Alkohol. Ammoniak bildet in ätherischer Lösung kein unlösliches Salz [1]). —

1) Durch die Spaltung des Pseudonitrosits erhält man in geringer Menge noch einen dritten Körper; verdampft man nämlich den Alkohol vollständig, nachdem kein Pyrrolderivat mehr erhalten werden kann, so hinterbleibt ein Sirup, aus welchem durch geeigneten Zusatz von Benzol und Gasolin nach mehreren Tagen

Durch Reduktionsmittel wird das Pyrrolderivat leicht angegriffen, so z. B. beim Kochen mit Zinkstaub und Natronlauge bei Gegenwart von Alkohol; Zink und Eisessig wirkt augenblicklich unter partieller Ammoniakabspaltung, doch verwendet man am zweckmäfsigsten zur Gewinnung der Base Zinnchlorür und Salzsäure.

4 Amido-5 Anisylpyrrolon-Chlorhydrat.



1 g der entsprechenden Nitroverbindung versetzt man mit 3 Mol. (3,0 g) Zinnchlorür und 10 ccm 38 proz. Salzsäure, der man wenig Alkohol zusetzt. Darauf erwärmt man so lange auf dem Wasserbade, bis die rote Lösung mit Wasser klar bleibt. Wenn dieses eingetroffen, versetzt man die ganze Flüssigkeit mit Wasser und äthert aus, die anfangs gelbe Lösung entfärbt sich hierdurch. Den Ätherrückstand bildet ein gelber Sirup, der nach Anisaldehyd riecht und seine Entstehung einer sekundären Reaktion verdankt, er wurde daher nicht weiter untersucht. Die wässerige saure Lösung wird unter Kühlung mit berechneter Menge NaOH alkalisch gemacht und die in Freiheit gesetzte Base durch 3maliges Ausäthern der Flüssigkeit entzogen. Man trocknet mit Na_2SO_4 und dampft einen Teil des Äthers ab, alsdann fällt man mit ätherischer Salzsäure das Chlorhydrat aus. Es ist ein rein weifser Körper, der nach dem Abfiltrieren durch Nachwaschen mit Äther I vollständig rein ist. Smp. 214°, doch nicht genau, bereits bei 190° beginnt sich die Verbindung dunkel zu färben, die Schmelze ist rotbraun. Ausbeute: 0,4 g.

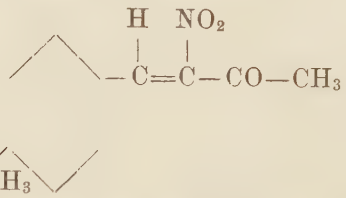
0,1309 g Subst.: 0,2626 g CO_2 u. 0,0667 g H_2O
0,0911 g „ : 9,5 ccm N (19° 723 mm)
0,1114 g „ : 0,0676 g AgCl.

$C_{11}H_{13}O_2N_2Cl$	Ber.:	C 54,89	H 5,40	N 11,64	Cl 14,76
	Gef.:	C 54,71	H 5,66	N 11,39	Cl 15,00

Nädelchen in geringer Menge auskristallisieren, die man mit Benzol leicht reinigen kann. Sie kommen aus diesem Lösungsmittel in rosettenförmiger Anordnung vollständig farblos zum Vorschein. Smp. 116° unter Zersetzung. Ich glaube, dafs sich ein unbedeutender Teil des zuerst gebildeten Nitroxims der weiteren Wasserabspaltung entzogen hat, speziell die grofse Alkohollöslichkeit und seine Zersetzung sprechen für die Berechtigung dieser Annahme.

Das Chlorhydrat ist in Wasser leicht löslich und wird selbst beim Kochen nicht hydrolytisch gespalten. Es läfst sich diazotieren, dadurch fällt ein rotes, amorphes Produkt, das sowohl beim Kochen wie auch beim Übergiefsen mit Natronlauge stürmisch Stickstoff entwickelt. Kuppelung mit R-Salz erfolgt nicht. Aus der wässerigen Lösung des Chlorhydrates kann man mit Na_2CO_3 oder NaOH die Base in Freiheit setzen, welche in Form feiner farbloser Kriställchen augenblicklich ausfällt. Smp. 97°. In heifsem Wasser ist sie leicht löslich, kristallisiert daraus sehr schön und ist mit Wasserdampf flüchtig. Ohne Isolierung des Chlorhydrates erhielt ich die Base stets als Sirup, der nur mit grofsen Verlusten und äufserst schwer in den festen Zustand überging.

Anisal-α-Nitroaceton.



Das ätherische Filtrat des Pseudonitrosits wird im Vakuum von den nitrosen Gasen befreit, eingedampft und ca. 2 Stunden der saugenden Wirkung der Pumpe überlassen. Alsdann nimmt man wieder mit Äther auf und schüttelt dreimal mit Eiswasser durch, um die letzten Spuren nitroser Gase zu entfernen. Auf diese Weise erhält man eine ätherische Lösung des Anisalacetondinitrürs, welches wegen seiner Unbeständigkeit nicht analysiert werden konnte. Dampft man nämlich den Äther ab, so zersetzt sich der hinterbleibende Sirup, salpetrige Säure spaltet sich ab, und die Nädelchen des Anisalnitroacetons kommen zum Vorschein, doch ist diese Art der Zersetzung zur Darstellung nicht vorteilhaft, besser geht die Abspaltung der Säure vor sich, wenn man die durchgeschüttelte ätherische Lösung mit Wasser sich selbst überläfst. Es scheidet sich allmählich in der Zwischenschicht die Verbindung kristallisiert aus, und man kann so 30—40 % vom angewandten Anisalaceton als ungesättigte Verbindung erhalten. Zweckmäfsig ist auch die beim Anisal-α-nitroacetophenon (vergl. dieses) beschriebene Darstellung durch Zersetzung mit Alkali und kräftiges Schütteln. Auch hier hat man das Hauptaugenmerk auf den richtigen Zusatz von Natronlauge zu richten, bei Anwendung eines Überschusses erhält man keine Kristallisation. Oftmals setzt sich während der Reaktion das Nitroketon

teilweise in festem Zustande ab, man versuche nicht, diese Menge in den Äther zu bringen, sondern filtriere ab. Der getrocknete Äther wird nicht ganz verdampft, beim Erkalten kristallisiert ein Teil der Verbindung in langen Nadeln aus. Nach dem Absaugen dieser entfernt man den Äther vollständig, nach eintägigem Stehen ist der Sirup mit Kriställchen durchsetzt, die mit wenig Methylalkohol von der anhaftenden Schmiere befreit werden und sich allmählich vermehren. Bei Verbindung der beiden Prozesse, der Selbst- und der Alkalizersetzung kann man die Ausbeute leicht auf 50 % des angew. Ausgangsmaterials bringen. Aus ziemlich viel Methylalkohol läfst sich die Verbindung umkristallisieren und bildet alsdann lange, schwefelgelbe vierseitige Prismen von beträchtlicher Stärke und schönem Glanz. Smp. 124°.

0,1798 g Subst.: 0,3921 g CO_2 und 0,0838 g H_2O
0,1499 g „ 8,90 ccm N (11,5° 703 mm)

$C_{11}H_{11}O_4N$ Ber.: C 59,73 H 4,98 N 6,33
Gef.: C 59,48 H 5,18 N 6,53

Löslich in Benzol, schwer löslich in C_2H_5OH, CH_3OH und Äther. Kaliumpermanganat wird augenblicklich entfärbt. Mit konz. Schwefelsäure entsteht eine intensive Orangefärbung, die sich alsbald verfärbt und nach mehreren Stunden in ein tiefes Violett umgeschlagen ist. Alkohol oder Halogen kann man nicht anlagern. Nur schwer bildet sich ein Alkalisalz, durch sofortiges Ansäuern fällt das Anisalnitroaceton unverändert aus, längeres Behandeln hingegen führt Spaltung herbei. Schüttelt man nämlich die ätherische Lösung ungefähr 5 Minuten mit wässeriger Natronlauge, so hinterbleibt beim Abdampfen des Äthers Methoxynitrostyrol vom Smp. 87°. Mehrere Male erhielt ich bei der Darstellung des Anisalanitroacetons durch zu lange Alkalibehandlung ebenfalls dieses Styrolderivat infolge sekundärer Zersetzung.

0,1122 g Subst.: 8,30 ccm N (19° 721 mm).

$C_9H_9O_3N$ Ber.: N 7,82 % Gef.: N 8,06 %.

Die Trennung eines Gemisches ist bei der verschiedenen Löslichkeit in Äther leicht vorzunehmen, Methoxynitrosyrol geht spielend leicht in diesen. — Durch Ansäuern des alkalischen Filtrates, aus welchem durch die Zersetzung des Dinitrürs der ungesättigte Nitrokörper erhalten wurde, fällt ein Öl, das erst durch eine umständliche Reinigungsmethode in feste Form gebracht werden kann. Die isolierte Verbindung, die in noch unreinem Zustande eine braune Farbe be-

sitzt, hat den Zersetzungspunkt ca. 130° und verdankt jedenfalls ihre Entstehung einer primären Spaltung in Anisaldehyd (nachgewiesen durch Schmelzung seines Phenylhydrazons) und Nitroaceton und einer sekundär stattfindenden komplizierten Kondensation des letzteren. Von einer spezielleren Untersuchung sah ich ab. — Zwei weitere Bildungen des Anisalnitroacetons erwähnte ich bereits beim Anisalacetonpseudonitrosit.

Nitroaceton.

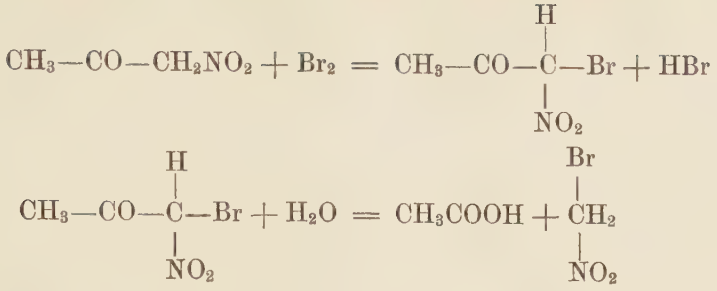
$$\begin{array}{l} CH_2—CO—CH_3 \\ | \\ NO_2 \end{array}$$

Fein gepulvertes Anisalnitroaceton löst man in viel Äther (auf 6 g ungefähr 1 Liter Äther) und setzt so lange alkohol. Ammoniak zu, bis keine Trübung mehr entsteht. Nach 1—2 Stunden saugt man ab und bringt das Ammonsalz sofort in den Exsikkator. Durch weiteren Zusatz von Ammoniak fällt oft noch eine Portion aus. Es ist eine weifse Verbindung, die bei genügender Reinheit nicht so unbeständig ist, wie Lucas[1]) behauptet, erst nach einigen Tagen beginnt sie sich zu zersetzen. Smp. 108°. Die Spaltung verläuft nicht vollständig quantitativ, Ausbeute 75% der Theorie.

0,0785 g Subst.: 17,10 ccm N (19° 721,5 mm)
$C_3H_9O_3N_2$ Ber.: 23,33. Gef.: 23,73.

Umkristallisieren kann man das Salz nicht, schon bei ganz geringer Erwärmung macht sich der Geruch nach Ammoniak bemerkbar. Es ist in Wasser sehr leicht löslich und bildet ein Ag-Salz, welches aus heifsem Wasser kristallisiert. Zur Gewinnung des freien Nitroacetons säuert man die wässerige Lösung unter Kühlung vorsichtig mit verdünnter H_2SO_4 an und äthert aus. Die mit $CaCl_2$ getrocknete Lösung hinterläfst nach dem Abdampfen im Vakuum das Nitroaceton, augenblicklich zu langen, flachen, farblosen Nadeln erstarrend. Smp. 49°—50°. Die Verbindung gibt alle von Harries[2]) angegebenen Reaktionen. Das Ammonsalz entfärbt in wässeriger Lösung sofort Bromwasser, ein in Äther leicht lösliches Öl fällt aus, das den äufserst stechenden Geruch des Bromnitromethans[3]) besitzt:

1) loc. cit.
2) Ann. 319, 231.
3) Vgl. Thiele und Haeckel, Ann. 325.



Wenn man direkt die durch Zersetzung des Anisalacetondinitrür erhaltene Ätherlösung des Anisalnitroacetons weiter zur Gewinnung von Nitroaceton verarbeiten will, ist es ratsam, möglichst bald nach der Zersetzung das Ammonsalz abzufiltrieren, denn durch die in der Lösung sich befindenden Verunreinigungen erhält dieses die unerquicklichen Eigenschaften, welche Lucas angibt. Verschmieren findet leicht statt und das Nitroacetonammon verwandelt sich in ein Öl.

III. Über 1—3-Diketone.

Darstellung des Dibenzoylmethans.

Claisen gibt eine Vorschrift der Darstellung des Dibenzoylmethans[1]) an, die in ihrem zweiten Teile äufserst langwierig und zeitraubend ist, so dafs eine Verbesserung, die mir auch teilweise gelang, wohl angebracht erschien. Die Kondensation von Acetophenon mit Benzoësäureäthylester bei Gegenwart von Natrium sowie die Isolierung des in der alkalischen Lösung befindlichen Dibenzoylmethans wurde genau nach der Vorschrift ausgeführt, doch anstatt weiterhin das primäre, verharzte Kondensationsprodukt, welches den gröfsten Teil der Verbindung als Na-Salz enthält, ungefähr 20mal mit stets wechselnd konzentrierten Mengen Alkali durchzuschütteln, um alles in Lösung zu bringen, wurde versucht, dieses Salz zu isolieren und zu reinigen. Zu diesem Zweck nutsche man sehr stark ab, wasche mit einer Mischung von Gasolin und Äther (3 : 1) nach und knete alsdann mit einem gleich zusammengesetzten Gemenge in der Kasserolle tüchtig durch, bis die bröckelige Masse sich fein verteilt hat. Es ist nicht ratsam, mehr Äther wie angegeben zu verwenden, da die Verbindung reichlich darin löslich ist. Man

1) Ann. 291.

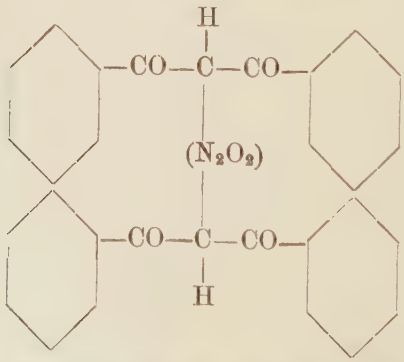
filtriert ab und wäscht so lange nach, bis das Filtrat klar abläuft, alsdann gibt man, sehr scharf abgesaugt, über Nacht auf einem Uhrglas in den Exsikkator. Während Claisen noch zweifelt ob diese hellbraune Verbindung tatsächlich das Na-Salz des Dibenzoylmethans ist, konnte ich durch weitere Reinigung und Analyse den Nachweis hiefür erbringen. Der Körper läfst sich aus Chloroform umkristallisieren und wird in feinen, cremefarbenen Nädelchen erhalten. Schmelzpunkt konnte nicht genommen werden, da bei 300° das Salz noch beständig bleibt.

0,1415 g Substanz: 0,0396 g Na_2SO_4

Na Ber. 9,35. Gef. 9,05.

Das Na-Salz wird in möglichst wenig Alkohol gelöst, die beberechnete Menge Eisessig zugesetzt und darauf die zu einem Brei erstarrte Masse fest abgesaugt. Man wäscht einmal mit Alkohol und dann so oft mit Wasser nach, bis das Natriumacetat vollständig in Lösung gegangen ist. Das alkoholische Filtrat gieſst man in dünnem Strahl unter Umrühren auf Eis, die anfangs ölige Masse ist nach eintägigem Stehen an einem kühlen Ort völlig fest. Nach der weiteren Angabe Claisens kristallisiert man die vereinigten Produkte aus wenig Methylalkohol um. Ausbeute 70 % des angewandten Acetophenons. Durch Destillation der Rückstände im Vakuum kann man die Ausbeute noch vorteilhafter gestalten. Claisen erhielt nach seiner Angabe 80 %, trotz genauer Beobachtung seiner Vorschrift, war es mir nie möglich, eine derartige Ausbeute zu erzielen.

Bisnitrosodibenzoylmethan.



Man löst 5 g Dibenzoylmethan in absolutem Äther und leitet unter starker Kühlung getrocknete nitrose Gase (aus Arsenik und

Salpetersäure spez. Gew. 1,38) ein, nicht zu heftig wegen der Gefahr einer augenblicklich stattfindenden Zersetzung. Schon nach kurzer Zeit beginnt die Ausscheidung des neuen Körpers, man setzt alsdann das weitere Einleiten der Gase nur noch so lange fort, bis der Äther eine olivengrüne Farbe angenommen hat. Die sorgfältig vor Feuchtigkeit geschützte Lösung lasse man 3—4 Stunden stets unter Kühlung stehen, nach dieser Zeit ist die Umsetzung beendet, und man erhält nach dem Absaugen und gründlichen Nachwaschen mit absolutem Äther den Körper direkt in analysenreiner Form[1]). Smp. 125° unter Zersetzung. Ausbeute: 50—60 % des angewandten Dibenzoylmethans.

0,1708 g Subst.: 0,4442 g CO_2 u. 0,0714 g H_2O
0,1404 g „ : 6,70 ccm N (11,5° 700 mm)
0,1537 g „ : 7,2 ccm N (11° 718 mm)

$(C_{15}H_{11}O_3N_2)_2$ Ber.: C 71,15 H 4,35 N 5,53
Gef.: C 70,93 H 4,64 N 5,22 5,27

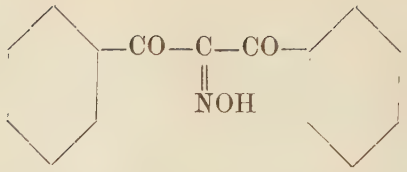
Das Bisnitrosodibenzoylmethan ist wie die meisten Bisnitrosylkörper in den üblichen Lösungsmitteln unlöslich, es war infolgedessen auch nicht möglich, eine Molekulargewichtsbestimmung auszuführen. Durch Einleiten von Stickstoffdioxyd erhielt ich die gleiche Verbindung, geringe Mengen Wasser, deren Bildung sich nicht vermeiden lassen, erklären den Gang der Reaktion. Nach mehreren Monaten ist der Geruch nach Zersetzungsprodukten wahrnehmbar. In konz. Schwefelsäure ist sie in der Kälte löslich, beim Verdünnen fällt sie wieder unverändert aus (nachgewiesen durch den Schmelzpunkt).

Durch zirka einstündiges Kochen mit wenig Alkohol tritt völlige Lösung ein, in weit kürzerer Zeit mit Anilin, doch ist alkohol. Kali oder Ammoniak vorzuziehen, da hier bereits bei gewöhnlicher Temperatur unter Orangefärbung Lösung erfolgt. Auf Zusatz von Wasser und verdünnter Schwefelsäure bis zur schwach sauren Reaktion wird die Flüssigkeit undurchsichtig weifs und schon nach einer halben Stunde scheidet sich eine farblose, voluminöse Masse ab, die man leicht aus Benzol umkristallisieren kann. Der Körper erwies sich als identisch mit dem von v. Pechmann und de Neufville[2]) aus Dibenzoylmethan und Amylnitrit erhaltenen Oxim

---

1) In benzolischer Lösung wird derselbe Körper, doch nicht in so reinem Zustande, erhalten.

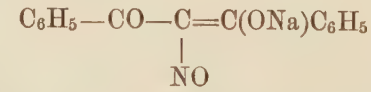
2) loc. cit.



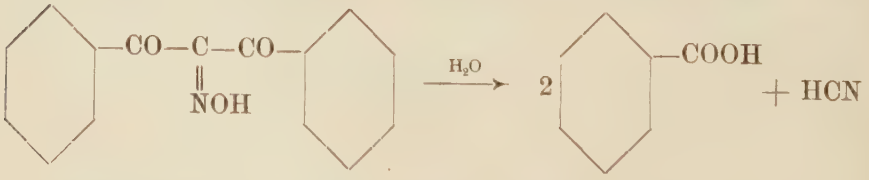
welches ich zum Vergleich darstellte. Der Schmelzpunkt des Körpers, sowie einer Mischprobe lag bei 143°—144°, während die Entdecker 146° angeben. Denselben Körper erhält man auch durch Versetzen der ätherischen Lösung des Dibenzoylmethan mit Nitrosylchlorid, nach einem Tag ist die Reaktion, welche sich an dem Umschlag der Farbe zu erkennen gibt, beendet. Kochen der alkohol. Suspension der Bisnitrosoverbindung mit einigen Tropfen Phenylhydrazin bewirkt alsbald Lösung, durch Verdünnen mit Wasser fällt ein Öl, welches nach längerem Stehen fest wird. Es dürfte sich wohl das Mono- oder Diphenylhydrazon gebildet haben, doch war es wegen der Schwierigkeit der Reinigung unmöglich, den bestimmten Nachweis zu erbringen.

Spaltung von Isonitrosodibenzoylmethan.

Trägt man das Oxim in 20% Natronlauge ein, so verwandelt sich der Körper augenblicklich in rote Öltröpfchen, die nach kurzer Zeit zum gelben Natriumsalz erstarren und auf Zusatz von Wasser in Lösung gehen. Die roten Öltröpfchen stellen wahrscheinlich das Na-Salz in der Enolform dar



welches sich sofort in die stabilere Isonitrosoverbindung umlagert. Läfst man bei gewöhnlicher Temperatur über Nacht stehen oder erwärmt man kurze Zeit, so entfärbt sich die Flüssigkeit, ein scharfes Charakteristikum der beendigten Spaltung in Benzoësäure und Blausäure.



Die Blausäure wies ich durch die Berlinerblaureaktion nach, aufserdem führte ich eine titrimetrische Bestimmung mit Silbernitrat

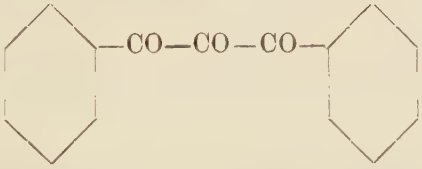
aus. Ich fand dadurch, dafs die Spaltung quantitativ vor sich geht, wenn auch nur 90 % der berechneten Menge gefunden wurde. Das Manko erklärt sich durch teilweise Verseifung der Blausäure in Ameisensäure und Ammoniak, dessen Geruch deutlich wahrgenommen wurde. Aus der alkalischen Lösung fällte ich durch Ansäuern die Benzoësäure aus und konstatierte sie in der üblichen Weise.

Der Versuch, durch Reduktion das Amidodibenzoylmethan zu erhalten, schlug fehl, stets resultierte durch Zinnchlorür und Salzsäure unter Zusatz von Alkohol das Chlorhydrat des Amidoacetophenons,[1]) das ich durch Cl-Analyse, Smp. 184—185° und den des Pikrates 175° nachwies. Denkbar wäre, dafs die Spaltung erst bei der Zersetzung des Sn-Doppelsalzes vor sich gegangen ist, obwohl das Eindampfen der wässerigen Lösung stets im Vakuum vorgenommen wurde und das Thermometer nie höher als 60° anzeigte.

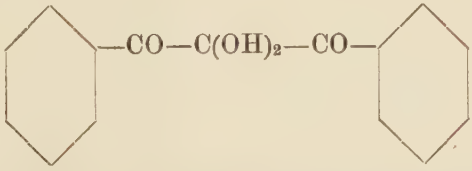
0,2353 g Subst.: 0,1957 g AgCl.

C_8H_7ONCl Ber.: Cl 20,67 Gef.: 20,56.

Diphenyltriketon.



Das ätherische Filtrat der Bisnitrosoverbindung befreit man im Vakuum von den nitrosen Gasen und dampft dabei den gröfsten Teil des Äthers ab. Albald kristallisiert das Triketon in seiner Hydratform



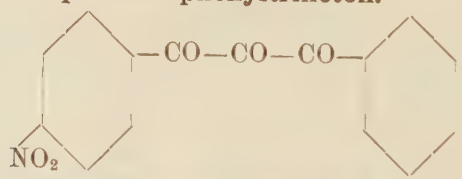
aus, von dem abgesaugt durch Zusatz von Gasolin weitere Portionen ausgefällt werden können. Man hüte sich von Anfang an zu stark zu konzentrieren, Zersetzung ist die Folge, und man erhält hauptsächlich Benzoësäure. Bis zur Isolierung führt man alle Operationen unter Kühlung aus. Die vereinigten Produkte sind gewöhnlich durch

1) Angeli, G. 23 (2) 349; Rupe, Ann. 318, 254.

eine wechselnde Menge von Benzoësäure verunreinigt, deren Reinigung durch Natriumbicarbonat sehr gut gelingt.[1]) Man nimmt zu diesem Zwecke die Verbindung wieder in Äther auf und schüttelt 2—3 Mal mit einer gesättigten Lösung von $NaHCO_3$ durch, die Benzoësäure geht in die wässerige Flüssigkeit, das Triketon hingegen bleibt unangegriffen. Nach dem Verdampfen des Äthers (im Vakuum) kristallisiert man es nochmals aus Benzol-Gasolin um. Der Schmelzpunkt des so gewonnenen Diphenyltriketonhydrates liegt nach der Angabe v. Pechmanns bei 89°, den des reinen Triketons hingegen, welches bei 60° im Trockenkasten entwässert wurde, fand ich stets bei 66° bis 67° trotz viermaligen Umkristallisierens, während der Entdecker 70° angibt. — Die Verbindung löst sich mit intensiv gelber Farbe in Eisessig, geringer Wasserzusatz genügt zum Entfärben, um beim Erwärmen wieder den gelben Ton anzunehmen, eine allgemein charakteristische Reaktion auf Triketone. Fehling'sche Lösung und ammoniakalisches Silbernitrat werden augenblicklich, Kupfersulfat und -acetat nach kurzer Zeit oder schwachem Erwärmen reduziert. Durch Alkali erfolgt Zersetzung, beim Ansäuern tritt der stechende Geruch einer flüchtigen Verbindung auf, die nicht weiter untersucht wurde. —

Um die Ausbeute an Diphenyltriketon möglichst vorteilhaft zu gestalten, spaltet man die Bisnitroverbindung in der Kälte mit verd. alkohol. Kali und verseift das beim Ansäuern gewonnene Oxim in völlig trockenem Zustand durch Einleiten nitroser Gase in die ätherische Lösung unter Kühlung. Nach 12 Stunden dampft man den Äther ab und erhält durch Umkristallisieren des Rückstandes die Verbindung in reinem Zustande.

p-Nitrodiphenyltriketon.



Man löst 5 g p-Nitrodibenzoylmethan[2]) in Benzol unter Erwärmen, so dafs beim Abkühlen ein Teil fein verteilt ausfällt, und leitet unter sehr starker Kühlung und stetem Umschütteln einen kräftigen Strom nitroser Gase ein, bis die Flüssigkeit einen dunkelgrünen Ton ange-

1) Man kann auch vor der Isolierung des Triketons die ätherische Lösung nach der Entfernung der nitrosen Gase mit $NaHCO_3$ ausschütteln.

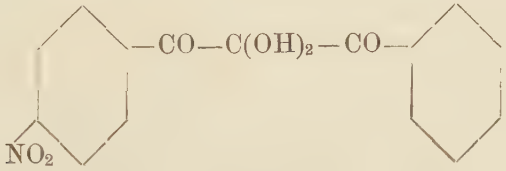
2) Ber. 37, 1148.

nommen hat. Nach 24 stündigem Stehenlassen in Eis ist die Reaktion beendet, man saugt das erhaltene Triketon ab und wäscht einige Male mit Benzol nach. Es ist schwach gelb gefärbt und zeigt kristallinische Struktur. Das Filtrat wird durch Absaugen im Vakuum von den nitrosen Gasen befreit, wobei gewöhnlich durch die gleichzeitig stattfindende Konzentration sofort wieder eine Kristallisation erfolgt. Ohne die ausgefallene Menge abzufiltrieren, setzt man bis zur Trübung Gasolin zu. Nach Verlauf eines Tages saugt man ab, und man wiederholt diesen Zusatz von Gasolin bis zur Erschöpfung der Ausbeute. Durch zu viel Fällungsmittel gewinnt man ein unschönes, schmieriges Produkt. Ausbeute: 100 % der angewandten Verbindung. Auf diese Weise erhält man ein Gemisch von p-Nitrodiphenyltriketon und -hydrat, welches man durch Erhitzen auf 75° in einen einheitlichen Körper überführen kann. Er läfst sich aus Benzol oder Schwefelkohlenstoff umkristallisieren und bildet nach nochmaligem Erhitzen Kriställchen von gelber Farbe und vom Smp. 98—99°.

0,1741 g Sbst.: 0,4071 g CO_2 und 0,0523 g H_2O
0,1587 g „ : 0,3703 g CO_2 und 0,0517 g H_2O
0,1943 g „ : 8,8 ccm N (10,5° 710 mm)

$C_{15}H_9NO_5$	Ber.	C 63,60		H 3,18		N 4,95
	Gef.	C 63,77	63,63	H 3,34	3,62	N 5,05

Der Körper zeigt sich, vollkommen rein, an der Luft sehr beständig und zieht kaum Wasser an. Mit Eisessig gibt er die schon oben erwähnte charakteristische Triketonreaktion. Löst man die Verbindung in Eisessig oder Alkohol und fällt vorsichtig unter stetem Umschütteln mit Wasser aus, so erhält man



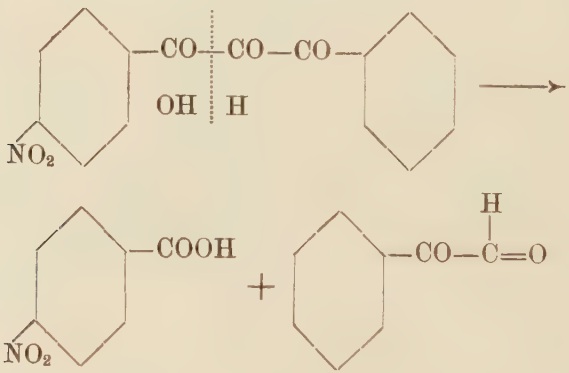
in Form weifser Kristalle vom Schmelzpunkt gegen 100°.

0,1463 g Sbst.: 0,3193 g CO_2 u. 0,0541 g H_2O
0,1087 g „ : 4,4 ccm N (12° 716 mm)

$C_{15}H_{11}NO_6$	Ber.	C 59,80		H 3,65		N 4,65
	Gef.	C 59,52		H 4,11		N 4,52

Es ist schwierig, diesen Körper vollständig frei von mechanisch gebundenem Wasser zu erhalten, da man ihn nur im Luftexsiccator trocknen kann, über Schwefelsäure wird ihm bereits ein Teil des

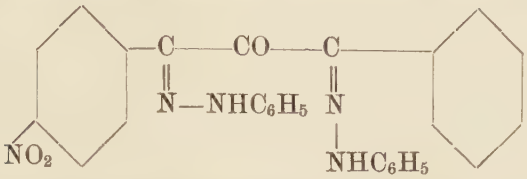
Konstitutionswassers entzogen. — Mit konzentrierter Schwefelsäure färbt sich das Triketon gelb, die Flüssigkeit wird dunkler und geht schliefslich in Kirschrot über. In Benzol gelöst färbt sich das Triketon durch konzentrierte Schwefelsäure tiefblau. Auch bei diesem Körper tritt wieder die starke Reduktionsfähigkeit der Triketone deutlich hervor. — Mit Zinn- und Salzsäure läfst er sich glatt zur entsprechenden Amidoverbindung reduzieren, die nicht weiter untersucht wurde. — Kocht man mit einer nicht zu grofsen Menge Wasser einige Stunden, so tritt bis auf eine geringe Menge rotgelben Harzes Lösung ein. Beseitigt man diese, so kristallisiert aus der wässerigen Lösung ein Körper, der durch seinen Smp. 238° als p-Nitrobenzoësäure identifiziert wurde. Das zweite Produkt der Spaltung, das soeben erwähnte Harz, ist jedenfalls ein Polymerisationsprodukt des Benzoylformaldehyds, wenn es mir auch unmöglich war, hiefür einen sicheren Beweis zu erbringen oder gar den Aldehyd selbst zu fassen. In folgendem Sinne ging die Zersetzung vor sich:



Zeigte sich schon eine derartige Unbeständigkeit gegen Wasser, so mufste Alkali noch viel energischer einwirken. Feuchtet man das Triketon an und übergiefst unter Kühlung mit verdünnter Natronlauge, so geht die Spaltung fast momentan vor sich, die stark gelb gefärbte Lösung, welche beim Erwärmen infolge weitergehender Zersetzung einen dunklen Ton annimmt, verhält sich jetzt Oxydationsmitteln gegenüber vollständig inaktiv. Durch Ansäuern fällt ein gallertartiger Niederschlag, jedenfalls dasselbe Gemisch von Verbindungen, wie sie in der zuletzt besprochenen Reaktion erhalten wurden, denn etwas unterhalb 238° schmolz ein Teil (p-Nitrobenzoësäure) und durch höheres Erhitzen im Schmelzpunktsapparat fand keine weitere Ver-

änderung statt. Die Spaltung mit alkoholischem Kali wie mit Natriumkarbonat verläuft in gleicher Weise.

p-Nitrodiphenyltriketon 1—3-diphenylhydrazon.



Man löst das p-Nitrodiphenyltriketon in Alkohol und gibt 2 Mol. mit Alkohol verdünntes Phenylhydrazin hinzu, die Flüssigkeit nimmt alsdann eine intensiv rote Farbe an, die durch einstündiges Kochen auf dem Wasserbade noch beträchtlich vertieft wird. Sobald man abkühlt, kristallisiert ein Körper aus, dessen Menge man durch geringe Verdünnung des Filtrates noch vermehren kann. Aus 0,7 g Triketon 1 g Rohausbeute. Man kristallisiert die Verbindung aus Eisessig um und wäscht mit absolutem Alkohol nach, auf diese Weise erhält man sie in Form feiner, ziegelroter Nädelchen vom Smp. 219°.

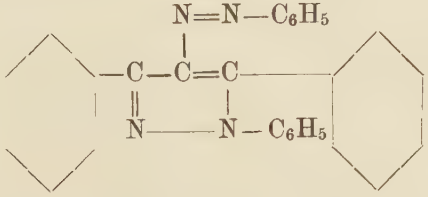
0,0941 g Sbst.: 0,2425 g CO_2 und 0,0424 g H_2O

0,0645 g „ : 8,7 ccm N (8° 700,5 mm)

$C_{27}H_{21}O_3N_2$ Ber.: C 69,98 H 4,55 N 15,12

Gef.: C 70,28 H 5,00 N 15,01

Wenn schon die Analyse dafür sprach, dafs kein Wasseraustritt unter Pyrazolbildung stattfand, so konnte ich einen weiteren Beweis durch das Eintreten der Bülow'schen Reaktion mit Kaliumbichromat und konzentrierter Schwefelsäure erbringen, die 1—3-Stellung der Phenylhydrazongruppen ist daher sichergestellt. Die Entdecker des Diphenyltriketons erhielten bei derselben Reaktion das entsprechende Pyrazol,

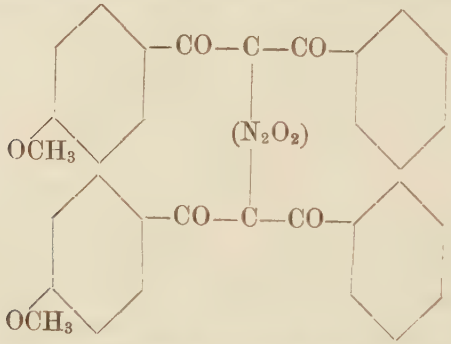


aufserdem traten noch Nebenprodukte auf, welche sie nur teilweise aufklärten. Auch ich konnte noch aus dem Filtrat durch einen Überschufs an Wasser und Essigsäure einen gelben Körper isolieren, dem jedenfalls die Zusammensetzung eines Monophenylhydrazons zukommt. —

Führt man die angegebene Reaktion in alkoholischer Lösung aus, so fällt erst durch Wasser eine Verbindung; es war unmöglich, diese in eine reine Form zu bringen, sie besitzt in allen Solventien eine so hohe Löslichkeit, dafs ich nie eine genügende Menge für die Analyse isolieren konnte. Vielleicht lag hier das oben erwähnte Pyrazol vor.

Schon im theoretischen Teil deutete ich an, dafs es mir nicht gelang, das Bisnitroso-p-nitrodibenzoylmethan zu gewinnen, denn auch in ätherischer Lösung des p-Nitrodibenzoylmethans erhielt ich beim Einleiten nitroser Gase das Triketon und nur in unbedeutender Menge einen Körper vom Zersetzungspunkt 96°, dessen Spaltungsprodukt ich mit einem synthetisch dargestellten Isonitroso-p-nitrodibenzoylmethan verglich. Es zeigte sich, dafs die Körper nicht identisch sind, ersterer schmilzt bei 126° unter heftiger Zersetzung, der letztgenannte bei 135° ohne Zersetzung.

Bisnitroso-p-Anysoyldibenzoylmethan.



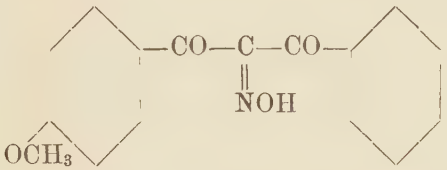
Für die Gewinnung dieses Körpers ist es vorteilhaft, Benzol als Lösungsmittel zu verwenden. Man digeriert 4 g Methoxydibenzoylmethan[1]) hiermit und leitet unter starker Kühlung nitrose Gase ein. Nach 6 Stunden ist die Umsetzung erfolgt und man kann die ausgefallene Verbindung nach dieser Zeit abfiltrieren, die durch tüchtiges Nachwaschen, event. Digerieren mit absolutem Äther direkt zur Analyse verwendet wird. Hellgelbes Kristallpulver vom Zersetzungspunkt 115°—116°. Ausbeute gegen 60% der angew. Verbindung.

0,1540 g Subst.: 0,3814 g CO_2 u. 0,0679 g H_2O
0,1520 g „ : 7,0 ccm N (12° 716 mm)

1) Chem. Centralbl. 1899, II, 1118.

$(C_{16}H_{13}O_4N)_2$ Ber.: C 67,84 H 4,60 N 4,95
Gef.: C 67,54 H 4,90 N 5,15

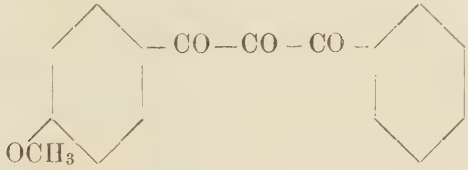
Die Verbindung gleicht in ihrem Verhalten dem Bisnitrosodibenzoylmethan. Die Spaltung in das monomolekulare Oxim geht nicht glatt vor sich, der stets auftretende Geruch nach Blausäure verrät eine tiefergehende Zersetzung. Nicht nur die Spaltung mit alkohol. Kali, die stets unter Kühlung vorgenommen wurde, sondern auch durch Kochen mit Alkohol allein ging sie nicht in einheitlicher Weise vor sich. Ich erhielt immer einen Sirup, den ich in Äther löste und in das Ammoniumsalz überführte, doch war es auch hierbei nötig, mit der entsprechenden Vorsicht die Verbindung zu isolieren, da sehr leicht Verschmieren der Substanz eintrat. Nach dem Lösen in Wasser konnte ich hieraus durch den richtigen Zusatz von Schwefelsäure unter Kühlen und Umschütteln das Isonitrosoanisoylbenzoylmethan



in Form hellgelber Flocken ausfällen. In besserer Ausbeute erhielt ich diese Verbindung aus Anisoylbenzoylmethan in Chloroformlösung durch die Einwirkung von Amylnitrit und Salzsäure, nach einer halben Stunde wurde das Oxim mit Gasolin ausgefällt. Aus Benzol umkristallisiert erhält man es fast farblos. Durch den Schmelzpunkt 129° sowie durch den einer Mischprobe stellte ich die Identität der zwei Körper fest.

0,1450 g Subst.: 7,0 ccm N (21° 720 mm)
$C_{16}H_{13}O_4N$ N Ber.: 4,95. Gef.: 5,20.

Anisyl-phenyltriketon.



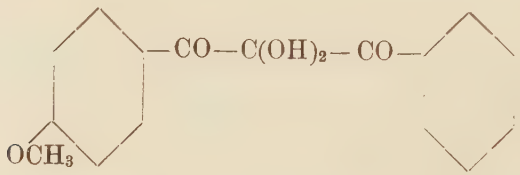
Das Filtrat des Bisnitroso-p-anisoylbenzoylmethans befreit man von den überschüssigen nitrosen Gasen und dampft einen Teil der

Lösung ab, bei genügender Konzentration kristallisiert alsdann das Triketon in seiner Hydratform aus. Die Hauptmenge erhält man aber erst durch Zusatz von Gasolin, und zwar kommt es nach einem Tag in langen Nadeln, rosettenförmig angeordnet zum Vorschein. Am besten läfst sich der Körper aus Benzol umkristallisieren, das gewonnene Produkt trocknet man bei 60°, es bildet alsdann gelbe Kriställchen vom Smp. 65°.

0,1570 g Subst.: 0,4113 g CO_2 und 0,0653 g H_2O.

$C_{16}H_{12}O_4$ Ber.: C 71,65 H 4,48
Gef.: C 71,45 H 4,62

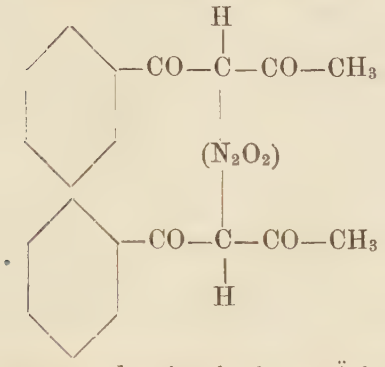
Auch dieser Körper gibt die Triketonreaktion mit Eisessig und Wasser, durch den Überschufs des letzteren fällt das Hydrat



aus, zuerst meist als Öl, nach kurzer Zeit jedoch zu weifsen Nadeln erstarrend. Mit konz. Schwefelsäure färbt sich die Verbindung hellrot, jedoch bleiben konz. Salzsäure und Salpetersäure ohne Einwirkung. Diese Versuche wurden ausgeführt, um das Verhalten der Anisylgruppe bei der Anwesenheit eines benachbarten Triketokomplexes kennen zu lernen, d. h. um zu sehen, ob dieser Verbindung dieselben halochromen Eigenschaften zukommen, wie sie v. Baeyer und Villiger an dem Anisalaceton[1]) nachwiesen. Das Ausbleiben der Farbreaktion legt die Wahrscheinlichkeit nahe, dafs das System von 3 Kohlenstoff-Sauerstoffdoppelbindungen den Ansprüchen zur Halochromie nicht genügt, sondern dafs in irgendwelcher Weise Kohlenstoffdoppelbindungen dabei beteiligt sind. — In Benzol gelöst färbt sich der Körper mit konz. H_2SO_4 rotbraun. In Alkalilauge und -karbonat löst er sich farblos, beim Ansäuern gewinnt man ihn nicht mehr unzersetzt zurück. Semicarbazid liefert ein hellgelbes Semicarbazon, Phenylhydrazin ein rotes Hydrazon.

1) Ber. 35, 1189.

Bisnitrosobenzoylaceton.



5 g Benzoylaceton werden in absolutem Äther oder Benzol gelöst und unter starker Kühlung nitrose Gase eingeleitet, so dafs fast augenblicklich die Verbindung auszufallen beginnt. Nach kurzer Zeit erstarrt die Masse zu einem Brei, sowie dies geschehen, unterbricht man die Operation und läfst 2 Stunden in einer Kältemischung stehen. Isoliert ist die Verbindung rein weifs vom Smp. 65° unter Zersetzung.

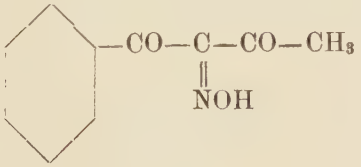
0,1909 g Subst.: 0,4377 g CO_2 und 0,0823 g H_2O

0,1724 g „ : 11,7 ccm N (10° 711 mm)

$(C_{10}H_9O_3N)_2$ Ber.: C 62,83 H 4,71 N 7,33

Gef.: C 62,53 H 4,79 N 7,60

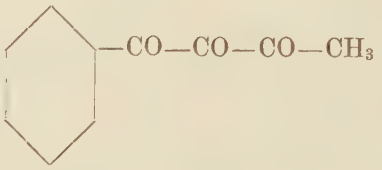
Bei der Spaltung in das Oxim



ergaben sich dieselben Schwierigkeiten wie bei dem vorher beschriebenen Körper, auch hier wurde eine Kristallisation durch die weitergehende Zersetzung unter Blausäurebildung verzögert. Behandelt man die Bisnitrosoverbindung mit wenig Alkohol und erwärmt nur ganz schwach, so beginnt die Reaktion augenblicklich und kann bei gewöhnlicher Temperatur, d. h. ohne weitere Wärmezufuhr, zu Ende geführt werden. Verdünnen mit Wasser und Ausäthern der wässerigen Flüssigkeit, wie Verdampfen der alkoholischen Lösung führen zu keinem befriedigenden Resultat, man erhält stets einen Sirup, der nur wenige Kriställchen einschliefst. Verhältnismäfsig besser erhält man das Spaltungsprodukt, wenn man zur alkoholischen Lösung

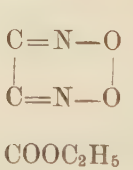
einige Tropfen Wasser gibt und mehrere Tage stehen läfst. Zuerst fällt ein Öl, darüber scheidet sich ein Büschel weifser Kristalle aus, die man aber auch nur schwierig rein erhalten kann. Infolgedessen stimmte auch der Schmelzpunkt nur leidlich, ich fand ihn bei 118°, während Ceresole[1]) 123—124° angibt. Im übrigen zeigte der Körper die zu erwartenden Eigenschaften, er löste sich in Alkali mit gelber Farbe. — Mit Phenol und konz. Schwefelsäure gibt die Bisnitrosoverbindung eine charakteristische Rotfärbung, doch versagte die Liebermann'sche Reaktion auf Zusatz von Alkali.

Das ätherische Filtrat des ausgefallenen Bisnitrosokörpers wurde im Vakuum verdampft in der Erwartung, das Methylphenyltriketon



zu erhalten. Das zurückbleibende, gelbbraune Öl besafs stechenden Geruch und zeigte nicht die Eigenschaften eines Triketons. Alle Versuche erwiesen sich als nutzlos, den Sirup in eine feste Form zu bringen, erst nach Monaten setzten sich Kristalle ab, die sich durch ihren Schmelzpunkt als Benzoësäure erwiesen.

Glyoximperoxyddicarbonsäureester.

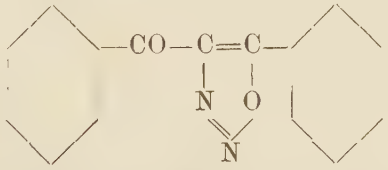


Man gebe zu mehreren Portionen Acetessigester à 7 g 15—20 ccm absoluten Äther und leite unter starker Kühlung einen mäfsigen Strom nitroser Gase ein, bis der Äther eine olivengrüne Farbe angenommen hat. Zu starke Konzentration hat sehr leicht Zersetzung zur Folge, und man sättigt daher nochmals, sobald nach einigen Stunden die Farbe der Lösung in Braun umgeschlagen ist. Anderen Tags ist der Prozefs zu Ende geführt, man saugt alsdann die nitrosen Gase ab

1) Ber. 17, 814.

und schüttelt einige Male zur Entfernung der letzten Spuren salpetriger Säure mit Eiswasser durch. Geringe Mengen von Säure haben eine Zersetzung des Reaktionsproduktes bei der Destillation zur Folge. Hierauf treibt man mit Wasserdampf den Ester über, welcher in Äther aufgenommen, getrocknet und im Vakuum destilliert wird. Neben anderen Fraktionen geht die Hauptmenge des Öls bei der von Beckh[1]) angegebenen Temperatur 155—160° bei 10 mm Druck über und ist nach nochmaliger Destillation vollständig rein. Die Angaben über das Verhalten dieses Körpers von Pröpper und Cramer konnte ich gröfstenteils bestätigen. Das Ag-Salz verpufft, das Ammonsalz bildet weifse seideglänzende Kriställchen, auch das hygroskopische K-Salz und das Na-Salz wurden isoliert. Die Verbindung besitzt reduzierende Eigenschaften. Pröpper behauptet, dafs die alkalische Lösung beim Kochen und Ansäuern Blausäure entwickelt und will diese durch das Eintreten der Berlinerblaureaktion nachgewiesen haben. Es war mir unmöglich, auch nur Spuren von Cyanwasserstoff wahrzunehmen, auch führte die Reaktion mit $FeSO_4$ und $FeCl_3$ zu keinem Resultat. Dagegen verspürte ich beim Kochen mit Kali deutlich den Geruch von Ammoniak, welches sich auch noch durch augenblickliches Färben von feuchtem Curcumapapier zu erkennen gab.

IV. Dibenzoylmethan-diazoanhydrid.



Um diese Verbindung in befriedigender Ausbeute zu erhalten, ist es nötig, die gegebene Vorschrift genau zu beachten, da bereits durch geringe Änderungen nur die Bisnitrosoverbindung und das Triketon als Reaktionsprodukte gewonnen werden. Dibenzoylmethan in Portionen zu je 3 g löst man in 40 ccm absolutem Äther und leitet einen mäfsigen Strom nitroser Gase bis zur intensiven Grünfärbung ein, streng darauf achtend, dafs die Temperatur —12° nicht überschritten wird. Nach 3—4 Stunden ist zugleich mit dem Bisnitrosokörper ein Teil der neuen Verbindung ausgefallen, die man sehr

1) Ber. 30, 155.

bequem auf mechanischem Wege trennen kann. Das spezifisch bedeutend schwerere Diazoanhydrid liegt auf dem Boden des Gefäfses und haftet dort teilweise an der Wand, man filtriert daher die ätherische Flüssigkeit mit dem darin suspendierten Niederschlag durch eine Saugplatte und reinigt die hinterbliebenen Kristalle durch Nachspülen mit Äther. Auf diese Weise erhält man einen Teil der neuen Verbindung in ziemlich reinem Zustande. Das ätherische Filtrat befreit man im Vakuum von den nitrosen Gasen und dampft den Äther so weit ab, bis eine neue Menge Diazoanhydrid sich in Täfelchen zu Boden gesetzt hat. Sollte eventuell durch zu starke Konzentration Diphenyltriketon auskristallisieren, so beseitige man dieses durch entsprechenden Zusatz von Äther. Wenn sich eine genügende Portion des neuen Körpers abgeschieden hat, ist es ratsam abzufiltrieren, sonst läfst man über Nacht unter Kühlung stehen. Es ist unbedingt erforderlich, noch am gleichen Tage so weit zu kommen, wie ich angegeben habe, besonders die gründliche Entfernung der nitrosen Gase lasse man sich angelegen sein. Sobald weitere Konzentration erfolglos bleibt, schüttelt man die ganze Lösung mit Eiswasser durch, die letzten Reste scheiden sich in der Zwischenschicht als fast farbloses Pulver ab. Häufig findet bei dieser Operation eine heftige Zersetzung unter Stickstoffentwicklung statt, man tut daher gut, vorher auf die andere Weise den gröfsten Teil der Verbindung zu isolieren. Alkohol, worin sich das Diazoanhydrid schwer löst, eignet sich am besten zum Umkristallisieren, man erhält es hieraus in rhombischen hellgelben Täfelchen vom Smp. 114° unter heftiger Zersetzung. Ausbeute bis zu 33 % des angewandten Dibenzoylmethans.

0,1839 g Sbst.: 0,4826 g CO_2 u. 0,0696 g H_2O
0,1735 g „ : 0,4571 g CO_2 u. 0,0712 g H_2O
0,1664 g „ : 0,4359 g CO_2 u. 0,0655 g H_2O
0,1273 g „ : 12,5 ccm N (13,5° 724 mm)

$C_{15}H_{10}N_2O_2$ Ber.: C 72,00 H 4,00 N 11,20
Gef.: C 71,57 71,85 71,45 H 4,21 4,56 4,37 N 11,02

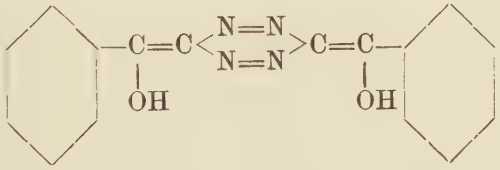
Die Verbrennung mufste mit grofser Vorsicht ausgeführt werden. Die Molekulargewichtsbestimmung nach der Methode der Gefrierpunktserniedrigung ergab folgendes Resultat:

I. Angewandt: 0,1502 g Sbst., 20,44 g Benzol Depression: 0,13°
II. „ : 0,1862 g „ 17,87 g „ „ : 0,23°

$C_{15}H_{10}N_2O_2$ Ber.: M 250
Gef.: M 288 (I) 231 (II).

Das Diazoanhydrid ist spielend löslich in Chloroform, ziemlich leicht in heifsem Benzol und Alkohol, mäfsig in Gasolin und Äther, unlöslich in Wasser. — Mit konzentrierter Schwefelsäure findet heftige Gasentwicklung statt, die Lösung färbt sich tief gelb. Der beim Verdünnen mit Wasser ausgefällte Niederschlag löst sich in Alkali und läfst beim Erwärmen Acetophenon entweichen. Konzentrierte Salpetersäure und Salzsäure wirken in der Kälte nicht ein, charakteristisch für das Verhalten der Diazoanhydride. Beim Kochen mit alkoholischer Salzsäure scheiden sich schliefslich Öltropfen ab, die wasserdampfflüchtig sind, äufserst stechend riechen und einen stark bitteren Geschmack besitzen. Dieses Öl reduziert Fehling'sche Lösung und zwar wohl durch eine anwesende Aldehydgruppe, denn äthert man die verdünnte Lösung aus, so zeigt der Rückstand die angeführte Reaktion, die Bildung von Hydroxylamin oder Hydrazin ist daher ausgeschlossen.

Die alkoholische Lösung der Verbindung färbt sich durch alkoholische Kalilauge blutrot, diese Farbe vertieft sich beim Erwärmen auf dem Wasserbade, beim Erkalten kristallisiert benzoësaures Kali, dessen Nachweis wie üblich geführt wurde. Durch Einleiten von CO_2 aus der mit Wasser verdünnten Lösung wird die Säure in Form gelber amorpher Flocken frei, die in Wasser unlöslich sind, in Alkali sich wieder mit der ursprünglichen Farbe lösen. Den Gang dieser Reaktion habe ich bereits im theoretischen Teil ausgeführt. Es sei hier nur nochmals angedeutet, dafs sich jedenfalls folgender Bisdiazokörper gebildet hat:



Durch Behandeln mit konz. Ammoniak findet einfache Spaltung unter Bildung von Diazoacetophenon statt, die nach einem Tag ausgeschiedenen Kristalle haben den von Angeli[1]) angegebenen Schmelzpunkt 49°—50°. Sie geben aufserdem die charakteristische Rotfärbung mit alkohol. Kali, auf die Wolff[2]) aufmerksam macht.

---

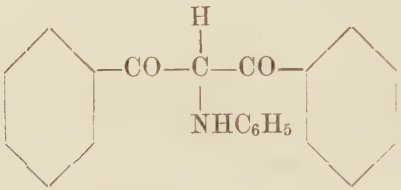
1) Angeli, G. 23 (2) 349; Angeli und Rimini, G. 25 (2) 495.
2) Ann. 325.

Bei längerem Stehen wird das feingepulverte Diazoanhydrid an der Oberfläche farblos, ohne Schmelzpunkt und Zusammensetzung zu ändern.

Wenn man die Verbindung für sich bis zu ihrer Zersetzungstemperatur erhitzt, hinterbleibt nach der Reaktion ein kristallinischer Rückstand, der mit Alkohol gereinigt hellgelb gefärbt ist und den ungefähren Zersetzungspunkt 110° besitzt. Die geringe Menge verbot eine Analyse, doch vermute ich, dafs sich durch Abspaltung des Stickstoffkomplexes aus zwei Molekülen das Tetrabenzoyläthylen gebildet hat.

Mit Zinnchlorür und Salzsäure läfst sich der Diazokörper leicht reduzieren, man erhält ein weifses, in Wasser lösliches Zinndoppelsalz.

Anilinodibenzoylmethan.



1 g der Diazoverbindung erhitzt man mit 1 g Anilin auf dem Wasserbad anfangs vorsichtig, um Überspritzen zu vermeiden, sobald aber die Reaktion ruhiger zu werden beginnt, erwärmt man ohne Unterbrechung weiter, bis die Gasentwicklung aufgehört hat. Zu der noch warmen gelben Lösung gibt man die 5—6fache Menge Alkohol, nach kurzer Zeit erstarrt alsdann das Reaktionsprodukt und kann nach völliger Abkühlung sofort abfiltriert werden. Bei der Zersetzung tritt heftiger Geruch nach Isonitril auf, das sich jedesmal durch eine nicht weiter untersuchte sekundäre Reaktion bildet. Das Gas, welches sich bei der Reaktion entwickelt, wurde über Natronlauge aufgefangen und als Stickstoff identifiziert. Eine weitere Bestimmung ergab den quantitativen Verlauf der Zersetzung:

0,4531 g Subst.: 46,7 ccm N (19° 719 mm)
N Ber.: 11,20. Gef.: 11,20.

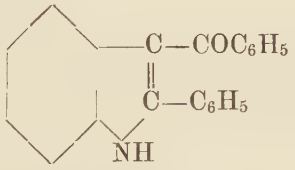
Durch Umkristallisieren aus Alkohol erhält man die Verbindung in schneeweifsen, feinen Nädelchen vom Schmelzpunkt 168°—169°. Die Ausbeute beträgt gegen 100 % der Theorie.

0,1503 g Subst.: 0,4403 g CO_2 u. 0,0802 g H_2O
0,1525 g „ : 6,90 ccm N (17,5° 718,5 mm)

$C_{21}H_{17}O_2N$ Ber.: C 80,00 H 5,40 N 4,44
Gef.: C 79,89 H 5,93 N 4,95

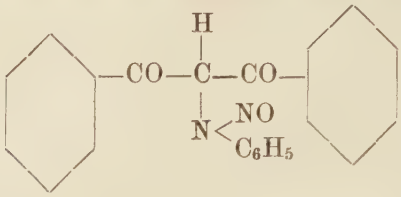
Ziemlich löslich in Benzol, schwer in kaltem Alkohol und Äther, kaum in Gasolin. Durch die benachbarten negativen Gruppen ist der basische Charakter des Anilinodibenzoylmethans sehr geschwächt, es löst sich nicht mehr in verdünnten Säuren und gibt nur bei völligem Ausschlufs von Wasser in ätherischer Lösung ein farbloses Chlorhydrat. In konzentrierter Schwefelsäure löst es sich ohne Veränderung, konzentrierte Salzsäure bleibt selbst beim Kochen ohne jede Einwirkung. Erhitzt man es zwei Stunden mit alkoholischem Kali in alkoholischer Verdünnung, so kristallisiert in ganz geringer Menge ein Körper von weifser Farbe aus, der bei 270° noch nicht schmilzt. Die wässerige Lösung enthält keinen wasserdampfflüchtigen Körper, die Abspaltung von Anilin, welche ich eigentlich erwartete, blieb also aus. Beim Erkalten fiel noch eine weifse Verbindung, die aus Gasolin umkristallisiert, bei 104° schmilzt, weder Säure noch Base ist, denn mit verdünnter Schwefelsäure wie mit Kalilauge reagiert sie nicht.

Längeres Erhitzen mit Anilin und Anilinchlorhydrat führt ohne Zweifel zum Phenylbenzoyindol,



da das Reaktionsprodukt, bei dessen Bildung H_2O Abspaltung wahrzunehmen ist, in ausgezeichneter Weise mit H_2SO_4 und $NaNO_2$ die charakteristische Indolreaktion gibt. Nach kurzer Zeit entsteht die blaugrüne Färbung, die erst durch Erwärmen zerstört wird. Die Darstellung von Indolen auf diese Weise ist stets bei der weiteren Reinigung mit grofsen Verlusten verbunden, so berichten auch die Entdecker der Reaktion, dafs sie ihre Produkte fast immer destillieren und mehrere Male umkristallisieren mufsten, bis sie analysenreines Material erhielten. Bei der geringen Menge von Substanz, die mir zur Verfügung stand, war es mir daher nicht möglich, derartige Reinigungsprozeduren vorzunehmen, um zu analysenreinem Material zu kommen. Die charakteristische Reaktion mit $NaNO_2$ und H_2SO_4 genügte aber als Beweis für die Konstitution des Anilinodibenzoylmethan.

Das Nitrosamin des Anilinodibenzoylmethans



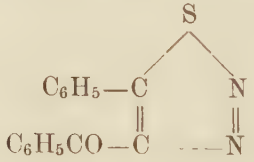
erhält man in einfacher Reaktion durch Einleiten nitroser Gase in die alkoholische Suspension des Anilinkörpers bei 0°. Die Verbindung löst sich gröfstenteils während des Prozesses und dieser ist als beendet anzusehen, wenn die dunkelgrüne Lösung keine festen Partikelchen mehr enthält, gewöhnlich 1—2 Stunden nachdem das Einleiten unterbrochen wurde. Die Lösung wird alsdann auf Eis gegossen und kräftig durchgeschüttelt, das gelbe Nitrosamin fällt sofort aus, doch läfst man es zweckmäfsig noch einige Stunden bei 0° stehen. Wegen der geringen Menge konnte ich die Verbindung nicht umkristallisieren, ich reinigte sie nur durch abermalige Behandlung mit Wasser. Das Nitrosamin ist kristallinisch, hellgelb gefärbt und zersetzt sich bei 92° sehr heftig.

0,1069 g Subst.: 8,40 ccm N (19,5° 722 mm).

$C_{21}H_{16}N_2O_3$ Ber.: N 8,14 Gef.: N 8,55.

Spielend löslich in Chloroform, leicht löslich in Benzol, Methyl-Äthylalkohol und Essigester, schwer löslich in Gasolin. Der Körper gibt mit Phenol und konz. H_2SO_4 die Liebermann'sche Reaktion.

Phenylbenzoylthiodiazol.



Zur alkoholischen Lösung von 1 g Dibenzoylmethandiazoanhydrid gibt man 0,5 g wässeriges Ammonsulfid und leitet unter Eiskühlung zirka 1 Stunde einen langsamen Schwefelwasserstoffstrom ein. Ohne das bereits ausgeschiedene Produkt zu isolieren, läfst man unter Kühlung über Nacht stehen und verdünnt anderen Tags mit viel Wasser, das Thiodiazol fällt direkt in kristallinischer Form aus. Bei gedämpftem Tageslicht filtriert man ab, kristallisiert aus wenig Alkohol

um und trocknet in einem vor Licht geschützten Exsiccator. Ausbeute: 100% d. Th. Smp. 90°—91°.

0,1192 g Subst.: 0,2964 g CO_2 und 0,0424 g H_2O
0,1005 g „ : 10,20 ccm N (21,5° 720 mm)
0,1534 g „ : 0,1303 g $BaSO_4$.

$C_{15}H_{10}ON_2S$ Ber: C 67,67 H 3,76 N 10,53 S 12,03
Gef.: C 67,82 H 3,95 N 10,90 S 11,68

Äufserst leicht in Chloroform löslich, leicht in Benzol, Methyläthylalkohol (Benzol) und Gasolin. Die weifsen Nädelchen färben sich am Tageslicht violett, der Sonne ausgesetzt fast augenblicklich, um nach mehrtägigem Stehen im Dunkeln wieder in die ursprüngliche weifse Verbindung überzugehen. In Lösung verliert der Körper seine Lichtempfindlichkeit, während eines ganzen Tages setzte ich die alkoholische Lösung den Sonnenstrahlen aus, die Farbe schlug nur in ein Gelb um jedenfalls infolge einer Zersetzung.

In alkoholischem Kali löst sich das Thiodiazol nur schwer, ohne dabei eine charakteristische Reaktion zu zeigen.

Versuche zur synthetischen Darstellung von Dibenzoylmethandiazoanhydrid.

I. Mit einer 3proz. alkoholischen Hydroxylaminlösung.

a) 0,5 g Isonitrosodibenzoylmethan in 10 ccm des 3proz. Hydroxylamins gelöst und nitrose Gase eingeleitet.

b) 0,5 g Bisnitrosodibenzoylmethan in 10 ccm der 3proz. Lösung suspendiert und nitrose Gase eingeleitet.

c) 0,5 g Bisnitrosodibenzoylmethan in 10 ccm 3proz. Hydroxylamins gelöst und nitrose Gase eingeleitet.

d) 0,5 g Bisnitrosodibenzoylmethan und 10 ccm der Lösung.

e) 2 g Dibenzoylmethan und 50 ccm der Lösung, in die Suspension nitrose Gase geleitet.

Die Versuche wurden bei einer Temperatur von —10° ausgeführt und Wasser nach Möglichkeit ausgeschlossen. In keiner Versuchsanordnung ging die Reaktion im gewünschten Sinne vor sich, event. wirkte das entstehende Äthylnitrit störend.

II. Mit untersalpetriger Säure.

Das Ag-Hyponitrit stellte ich in der ersten Phase nach der Vorschrift Divers'[1]) her, alsdann richtete ich mich nach der Hantzsch'schen.[2]) Bei der Reduktion des Natriumnitrits verfuhr ich

1) Journ. Chem. Soc. 75, 96.
2) Ann. 292, 317.

nach den Angaben des ersten Chemikers, der weiteren Behandlung mit Quecksilberoxyd zwecks Entfernen von Hydroxylamin nach Hantzsch ist alsdann entschieden der Vorzug zu geben, desgleichen auch seiner Vorschrift über die Isolierung und Reinigung des Silbersalzes. Die freie Säure stellte ich mir mit Hilfe ätherischer Salzsäure her, das in Äther suspendierte Ag-Hyponitrit wird hierdurch augenblicklich zerlegt.

In ätherischer Lösung gab ich direkt die zwei Komponenten Dibenzoylmethan und untersalpetrige Säure zusammen, nach 6 Tagen war noch keine Reaktion eingetreten, obwohl sich die Säure noch nicht zersetzte. Ich füge diese Beständigkeit von $(HNO)_2$ speziell an, weil in der Literatur die grofse Zersetzlichkeit der Säure selbst in gelöstem Zustande betont wird.

Die folgender Versuche wurden in alkoholischer Lösung ausgeführt:

a) 0,1 g Dibenzoylmethan in Alkohol gelöst, 0,45 g 20 proz. alkohol. Kali, hierzu die berechnete Menge der alkohol. $H_2N_2O_2$-Lösung und sehr wenig Wasser.
b) Benzoylaceton do.
c) Phloroglucin do.
d) Acetessigester do.
e) Phenyldihydroresorcin do.

Alle Reaktionen nahm ich in der Kälte vor und liefs über Nacht stehen. Bei keiner Verbindung konnte ich ein befriedigendes Resultat erzielen, es war auch unmöglich ein Kuppelungsprodukt mit R-Salz zu erhalten. Mit dem Dibenzoylmethan und Phenyldihydroresorcin wurden die Versuche wiederholt, doch mit der Abänderung, dafs anstatt alkoholischem Kali zuerst Piperidin und das zweite Mal Zinkchlorid als Kondensationsmittel zugegeben und aufserdem die Reaktion bei gewöhnlicher Temperatur vorgenommen wurde. Auch auf diese Weise blieb der Erfolg aus, nur der Schmelzpunkt des unveränderten Ausgangsmaterials konnte nachgewiesen werden. β-Naphtol in alkoholischer Lösung blieb ebenfalls ohne Einwirkung.